This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

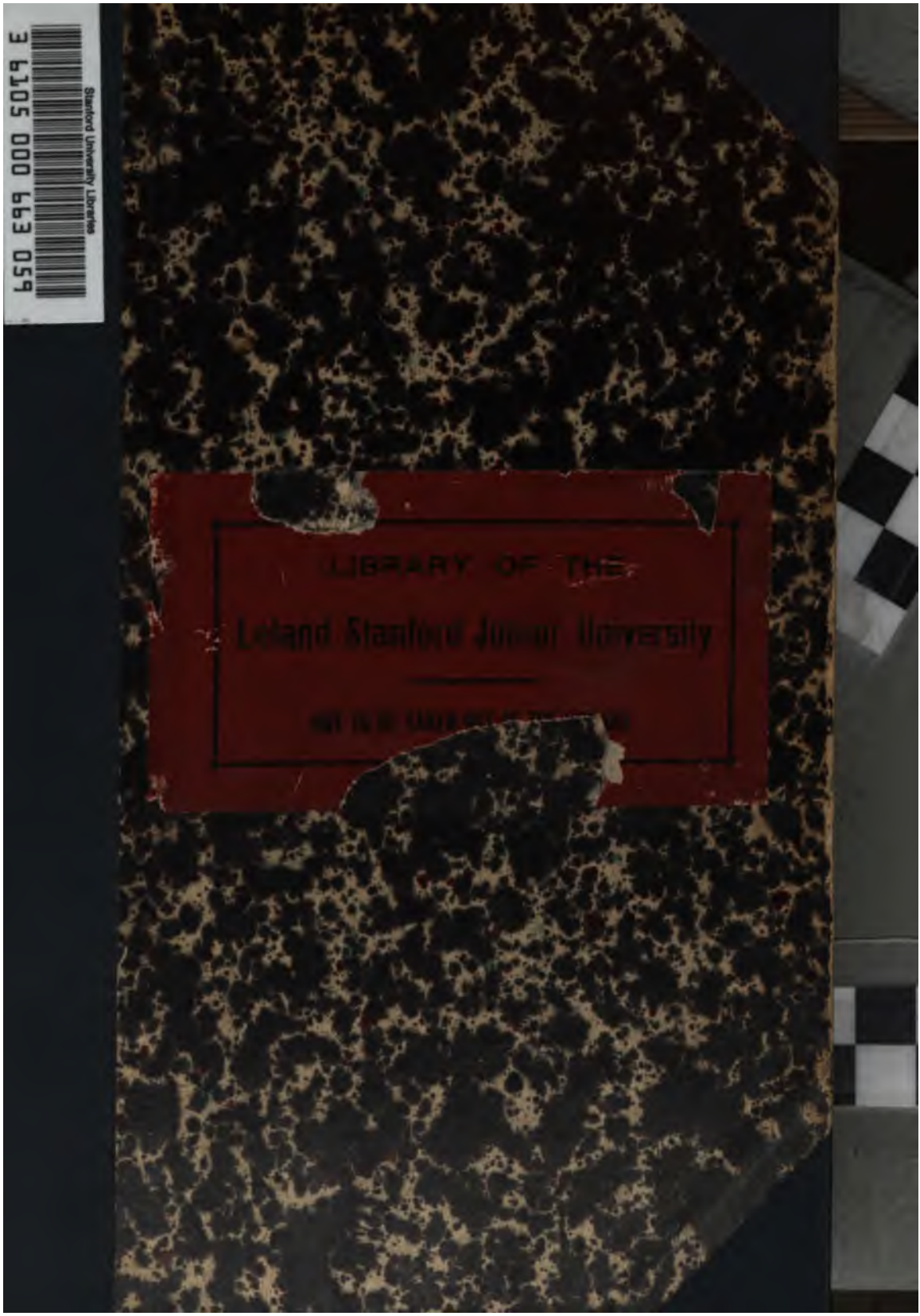
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


Stanford University Libraries
3 6105 000 663 059
LIBRARY OF THE
Leland Stanford Junior University

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 56.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 56.

DER GANZEN FOLGE 292. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK.

HERAUSGEGEBEN VON

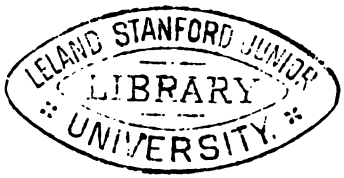
G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)



A. 22945.

Inhalt.

Neue Folge. Band 56.

Neuntes Heft.

Seite

1. P. Lebedew. Ueber die Doppelbrechung der Strahlen electrischer Kraft 1
2. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand 18
3. H. Rubens. Vibrationsgalvanometer 27
4. R. Reiff. Ueber die Bewegung der Electricität in Lösungen und Metallen 42
5. E. Ketteler. Eine neue Form der Gesetze der Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen und ihre Anwendung auf die Theorie der Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen . . . 56
6. B. Galitzin. Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien 78
7. W. Wien. Gestalt und Gleichgewicht der Meereswellen . . 100
8. A. Bock. Ueber die objective Demonstration der Wirbelbewegung. 131
9. K. Olszewski. Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs 133
10. J. R. Schütz. Ueber die Herstellung von Wirbelbewegungen in idealen Flüssigkeiten durch conservative Kräfte. 144
11. J. R. Schütz. Ueber eine bei der theoretischen Einführung incompressibler Flüssigkeiten gebotene Vorsicht 148
12. W. H. Julius. Ueber eine Vorrichtung um Messinstrumente gegen die Erschütterungen des Bodens zu schützen. 151

Seite

13. W. Einthoven. Eine Isolationsvorrichtung gegen Erschütterungen der Umgebung 161
14. K. E. F. Schmidt und H. Rühlmann. Holtz'sche Influenzmaschine 167
15. R. W. Wood. Eine einfache Methode die Dauer von Torsionsschwingungen zu bestimmen 171
16. F. Hamburger. Ueber Farbenwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali 173
17. K. R. Koch. Nachtrag zur Notiz: Ueber ein Normalbarometer für das Laboratorium 175
18. W. Schmidt. Bemerkung zu seiner Abhandlung 176

Geschlossen am 15. August 1895.

Zehntes Heft.

1. F. Kohlrausch. Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke 177
2. F. Kohlrausch. Dichtebestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen 185
3. E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen 201
4. P. Lenard. Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen . . 255
5. A. Paalzow und F. Neesen. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase 276
6. O. Lehmann. Ueber Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen 304
7. H. Luggin. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen 347
8. P. Czermak. Die Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie 353
9. L. Holborn und W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen. Zweite Abhandlung 360
10. A. Oberbeck. Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen 397
11. A. Pflüger. Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe 412

Geschlossen am 1. October 1895.

Elftes Heft.

Seite

1. Ch. E. St. John. Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen, und über den Auer'schen Brenner 433
2. W. Wien und O. Lummer. Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper 451
3. P. Volkmann. Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 und 40° C. 457
4. M. Cantor. Ueber die Condensation von Dämpfen 492
5. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper 509
6. R. Lang. Ueber eine Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante der Gase und ihrer chemischen Werthigkeit . . . 534
7. F. Linde. Messung der Dielectricitätsconstanten verflüssigter Gase und die Mossotti-Clausius'sche Formel. 546
8. H. Haga. Ueber den Einfluss electrischer Wellen auf den galvanischen Widerstand metallischer Leiter 571
9. I. Klemenčič. Ueber die circulare Magnetisirung von Eisendrähten 574
10. P. Culmann. Ueber die durch die schwächsten Felder erzeugte Magnetisirung des Eisens 602

Geschlossen am 10. November 1895.

Zwölftes Heft.

1. A. Toepler. Ueber absolute Temperaturbestimmung mittels Messung barometrischer Druckdifferenzen 609
2. C. Christiansen. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselectricität 644
3. L. Silberstein. Untersuchungen über die Dielectricitätsconstanten von Mischungen und Lösungen 661
4. G. Meyer. Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten. 680
5. A. Paalzow und F. Neesen. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase. 700
6. K. Mack. Ueber die Doppelbrechung der electrischen Strahlen 717

Seite

7. J. Elster und H. Geitel. Ueber bewegliche Lichterscheinungen in verdünnten Gasen, verursacht durch electrische Schwingungen 733
8. E. v. Lommel. Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante. 741
9. R. Straubel. Zwei allgemeine Sätze über Fraunhofer'sche Beugungserscheinungen 746
10. F. Paschen. Ueber die Wellenlängenscala des ultrarothen Flussspathspectrums 762
11. K. Hrabowski. Spannungs- und Beschleunigungsmesser . . 768
12. O. Lehmann. Ueber Contactbewegung und Myelinformen . 771

Berichtigungen 788

Geschlossen am 15. November 1895.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Rubens Fig. 1—5. — Olszewski Fig. 6—7. Julius Fig. 8.
„ II. O. Lehmann.
„ III. John Fig. 1—3. — Volkmann Fig. 4. — Linde Fig. 5—13.
„ IV. O. Lehmann.

1895. ANNALEN № 9.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 56.

1. *Ueber die Doppelbrechung der Strahlen electrischer Kraft; von Peter Lebedew.*

Seitdem Hertz uns die Mittel gegeben hat, die Consequenzen der electromagnetischen Lichttheorie experimentell zu prüfen, und hierdurch ein unermessliches Gebiet der Forschung zugänglich machte, wurde das Bedürfniss rege, die Versuche in einem kleineren, für experimentelle Arbeiten bequemeren Maassstabe ausführen zu können. Die ersten Bemühungen in dieser Richtung machte Herr O. Lodge[1]) und in neuester Zeit hat Herr A. Righi[2]) eine Methode ausgearbeitet, welche bereits eine vielseitige Anwendung gefunden hat.

Durch weitere Verkleinerung der Apparate ist es mir geungen Wellen zu erzeugen und zu beobachten, welche nur noch nach Bruchtheilen eines Centimeters ($\lambda = 0{,}6$ cm) zu messen waren, die also den längsten Wellen des Wärmespectrums näher kommen, als den von Hertz ursprünglich benutzten electrischen Wellen; für diese Versuche können die Parabolspiegel so klein genommen werden, dass zum Nachweise der Brechung Prismen von etwas über ein Centimeter genügen — es wurde hierdurch die Möglichkeit eröffnet, die Hertz'schen Grundversuche auf das Gebiet der Krystalloptik zu übertragen und durch den Nachweis der Doppelbrechung in Krystallen zu vervollständigen.

Im Folgenden mögen diese Versuche kurz beschrieben und in Nachträgen die technischen Einzelheiten erläutert worden. Es sei hier noch die Bemerkung gemacht, dass Hr. Righi[3])

1) O. Lodge, Nature. **41.** p. 462. 1890.

2) A. Righi, Rend. Cent. Acc. d. Lincei (5). **2.** p. 505. 1893. — Memorie. d. Acc. d. Bologna (5). **4.** p. 487. 1894.

3) A. Righi, l. c. p. 565. Die Erscheinungen in Holzblöcken, welche Hr. Mack (Wied. Ann. **54.** p. 342. 1895) als Doppelbrechung

durch Nachweis der Circularpolarisation in Holzblöcken die Erscheinung der Doppelbrechung bereits gefunden hat.

I. Die Apparate.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung diente die classische Anordnung Hertz's als Vorbild: in der Brennlinie eines cylindrischen Spiegels wurden die Schwingungen erzeugt, in der Brennlinie des empfangenden Spiegels befanden sich zwei geradlinige Resonatoren, welche von dem auffallenden Wellenzuge erregt wurden; nur waren hierbei alle Lineardimensionen hundertmal verkleinert. Eine solche Verkleinerung liess sich jedoch nicht ohne einigen Abänderungen durchführen: für den Primarleiter wurde die von Herrn Righi (l. c.) gegebene Form gewählt und die Erregung der Resonatoren wurde nicht durch den Secundärfunken, wie bei Hertz, sondern nach Hrn. J. Klemenčič[1]) auf thermoelectrischem Wege gemessen.

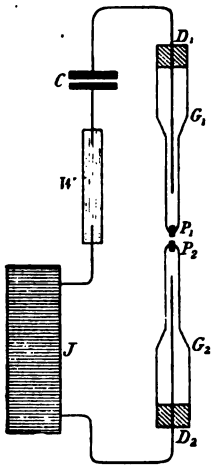


Fig. 1 (nat. Gr.).

Der Primärleiter (Fig. 1) bestand aus zwei Platincylindern P_1 und P_2 (je 1,3 mm lang und 0,5 mm dick), welche in Glasröhren G_1 und G_2 eingeschmolzen waren; die Stromzuführung geschah durch Funken, welche von den Drähten D_1 und D_2 auf die Platincylinder übersprangen. Dieser Primärleiter befand sich in der Brennlinie eines kreiscylindrischen Spiegels (Höhe 20 mm, Oeffnung 12 mm, Brennweite 6 mm)[2]); um den Funken des Primärleiters in einem flüssigen Isolator überspringen zu lassen, wurde der ganze Spiegel in ein Petroleumbad gesenkt — die erzeugten Strahlen

---

bezeichnet, sind von Hrn. Righi (l. c. p. 563) bereits früher untersucht und in einwandsfreier Weise (p. 563) durch das in verschiedenen Richtungen verschiedene Leitungsvermögen des Holzes erklärt worden.

1) J. Klemenčič, Wied. Annal. **42.** p. 416. 1891 und **50.** p. 175. 1893.

2) Die Form eines Kreiscylinders wurde der von Hertz angewandten parabolischen Form wegen der leichteren Herstellung vorgezogen.

konnten durch ein dünnes Glimmerfenster ungestört in den Luftraum austreten; eine passend angebrachte Schraube gestattete die Länge des Primärfunkens ($l = 0{,}02$ mm) zu reguliren. Als Stromquelle diente ein mittelgrosses Inductorium (30 Unterbrechungen pro Sec.), dessen Secundärkreis durch einen Condensator C (und einen Wasserwiderstand W) unterbrochen war, um die dem Primärfunken schädlichen Nachentladungen des Inductoriums zu vermeiden.

Durch einen zweiten parabolischen Cylinderspiegel, welcher dem Hertz'schen genau nachgebildet war (Brennweite 1,4 mm Höhe 20 mm, Oeffnung 12 mm) wurden die Strahlen auf zwei geradlinige (je 3 mm lange) Resonatoren concentrirt. An den einander zugekehrten Enden der Resonatoren R_1 und R_2 (Fig. 2) waren sehr dünne ($d = ca$ 0,01 mm) Drähte aus *Eisen* resp. *Constantan* angelöthet, welche zwei in einander geschlungene (je 0,3 mm grosse) Oesen bildeten; an jedem Resonator war in der Mitte (d. h. im Knotenpunkt seiner electrischen Eigenschwingung) ein federnder, in der Ebonitplatte E befestigter Zuleitungsdraht angelöthet. Werden die Resonatoren erregt, so entladen sie sich bei jeder Schwingung theilweise durch die Drähte des Thermoelements, deren Erwärmung sofort durch ein empfindliches Galvanometer (1 Scth. $= 6{,}10^{-9}$ Amp. bei $r = 0{,}62$ Ohms) angezeigt, und durch seinen ersten Ausschlag gemessen wurde. Um das empfindliche Thermoelement vor Luftströmungen zu schützen, wurde der Secundärspiegel in einer, mit einem Glimmerfenster versehenen Schützhülle angebracht.

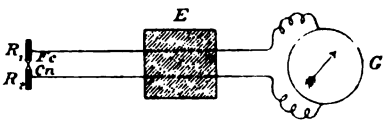


Fig. 2 (nat. Gr.).

Beide Spiegel standen auf einem Spectrometer; die Brennlinie des Primärspiegels war unveränderlich vertical aufgestellt, während der Secundärspiegel, der am beweglichen Arme des Spectrometers angebracht war, um den Strahl als Axe gedreht werden konnte. Die gegenseitige Entfernung beider Spiegel betrug bei den meisten Versuchen 10 cm (was der Entfernung von 10 Metern bei den Hertz'schen Versuchen entspricht); unter diesen Umständen erreichen die Galvanometerausschläge 20—30 Scalentheile.

II. Die Hertz'schen Grundversuche.

Mit den beschriebenen Apparaten lassen sich die Hertzschen Grundversuche mit Leichtigkeit wiederholen.

a) Die Polarisation.

Für die Polarisationsversuche bediente ich mich eines quadratischen 2×2 cm grossen Gitters, welches aus 20 dünnen Drähten gebildet war; das Verhalten des Gitters bei parallelen und gekreuzten Brennlinien der Spiegel ist identisch mit demjenigen, welches Hertz gefunden hat.

Die auslöschende Wirkung des Gitters ist für die angewandte Beobachtungsmethode von Wichtigkeit, da sie sofort das Vorhandensein störender Nebenumstände (directe Fernewirkung des Inductoriums auf das Galvanometer etc.) zu erkennen gibt. Bei allen weiter unten beschriebenen Versuchen befand sich ein etwas grösseres Polarisationsgitter vor dem Primärspiegel und jede Beobachtung wurde bei zwei Gitterstellungen wiederholt; die Differenz der Galvanometerausschläge konnte hier nur durch die durchgegangene electrische Schwingung bedingt sein.

b) Interferenz.

Ohne Schwierigkeiten lässt sich mit Hilfe zweier ebener Spiegel nach der Methode von Herrn L. Boltzmann[1]) die Wellenlänge der angewandten Schwingung bestimmen: auf das Maximum, welches bei dem Gangunterschiede 0 cm. auftritt, folgt bei einem Gangunterschiede von 0,2—0,3 cm ein gut ausgeprägtes Minimum, auf welches wiederum ein schwaches Maximum bei 0,5 — 0,6 cm Gangunterschied folgt; bei grösseren Gangunterschieden sind keine periodischen Schwankungen mehr zu erkennen — ein Beweis, dass die untersuchte Schwingung stark gedämpft ist. Nach diesen Beobachtungen würde die Wellenlänge $\lambda = 0{,}6$ cm anzunehmen sein, wie sie sich auch aus den geometrischen Abmessungen der Apparate ergiebt.

---

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **40**. p. 399. 1890.

c) Geradlinige Ausbreitung.

Stehen die Spiegel in 10 cm gegenüber, so lassen sich die Versuche mit der Durchlässigkeit der Isolatoren (Ebonit, Glimmer, Glas) und der Schirmwirkung der Leiter (Metalle) mit Leichtigkeit ausführen.

Entfernt man den Secundärspiegel von dem primären, so nehmen die Galvanometerausschläge ab, und zwar etwas schneller als direct proportional der Entfernung.

Eine geometrisch scharfe Begrenzung hat der Strahl nicht; jedoch lässt sich seine Richtung auf 3 Grad genau angeben.

d) Die Reflexion.

Für den Nachweis der Reflexion genügt ein ebener Metallspiegel von 2 × 2 cm. Um das Verhalten anisotroper Flächen zu zeigen, kann man sich mit Vortheil des beschriebenen Polarisationsgitters bedienen.

e) Die Brechung.

Um die Brechung nachzuweisen, genügt ein kleines Ebonitprisma (1,8 cm hoch, 1,2 cm breit, Brechungswinkel 45 Grad), welches kaum 2 g wiegt (bei Hertz war das Gewicht des Prismas ca. 600 kg).

Das Prisma wurde auf dem Spectrometertisch aufgestellt, der Primärspiegel befand sich in 3 cm Abstand, während die Entfernung des Secundärspiegels vom Prisma 7 cm betrug; die Beobachtungen wurden in üblicher Weise für die beiden Minimumstellungen gemacht. Der Secundärspiegel wurde unter verschiedenen Winkeln aufgestellt und die zugehörigen Galvanometerausschläge notirt (den Einfluss der wechselnden Beschaffenheit des Primärfunkens kann man durch geeignete Reihenfolge und Häufung der Beobachtungen abschwächen). Trägt man die Beobachtungen graphisch auf, so lässt sich die Lage des Maximums auf ca. 3 Grad genau bestimmen. Es sei hier bemerkt, dass ein 1,2 cm breites Metalldiaphragma, welches dicht vor dem Prisma aufgestellt wird, die Lage des Maximums im gebrochenen Strahle kaum beeinflusst, wenngleich das Maximum hierbei viel verwaschener erscheint; auf die Anwendung des Diaphragmas wurde deshalb verzichtet.

Aus dem Ablenkungswinkel von 30 Grad berechnet sich der Brechungsexponent des *Ebonits* zu $n = 1{,}6$.

Die Quadratwurzeln aus den von verschiedenen Beobachtern[1]) für Ebonit gefundenen Dielectricitätsconstanten liegen zwischen 1,4 und 1,8. Wenn wir, nach Hertz, den Brechungsexponenten, welch unter oben beschriebenen Bedingungen gefunden werden, auch kein zu grosses Gewicht beimessen wollen, so sind wir dennoch zu dem Schlusse berechtigt, dass in diesem Falle innerhalb der Beobachtungsfehler das Maxwell'sche Gesetz gilt.

III. Die Doppelbrechung.

Die Dimensionen der beschriebenen Apparate erlaubten es, die optischen Grundversuche mit krystallinischen Medien durchzuführen. Aus verschiedenen krystallinischen Körpern erwies sich der *natürliche rhombische Schwefel* als vorzügliches Material sowohl wegen seines ausgezeichneten Isolationsvermögens als auch wegen einer genügender Brechungsdifferenz beider Strahlen. Da die Dilectricitatsconstanten für verschiedene Richtungen aus den Messungen von Herrn L. Boltzmann[2]) bekannt sind, so wird im Folgenden die Orientirung der Schnitte auf die grosse (D_g), die mittlere (D_m) und die kleine (D_k) Dielectricitätsaxen bezogen.

a) Prismatische Ablenkung.

Aus zwei sehr nahe gleichen, gut ausgebildeten Krystallen wurden zwei ganz gleiche Prismen (1,8 cm hoch, 1,3 cm breit, je 25 Grad Brechungswinkel) ausgeschnitten; die brechende Kante des ersten war der grossen (D_g), die der zweiten der kleinen (D_k) Dielectricitätsaxe parallel. Die Ablenkungswinkel für die der brechenden Kante parallelen electrischen Schwingungen wurden in derselben Weise bestimmt, wie für das Ebonitprisma und hieraus die Brechungsexponenten berechnet; die Messungen ergaben

$$n_g = 2{,}2_5$$
$$n_k = 2{,}0_0.$$

1) Vgl. Landolt's Tabellen. 2. Aufl. p. 196. 1894.
2) L. Boltzmann, Wien. Ber. II. 70. p. 342. 1874.

Wenn die absoluten Werthe der Brechungsexponenten, wie oben erwähnt, etwas unsicher sein mögen, so kann ihre Differenz bei der gewählten Versuchsanordnung nur durch die verschiedene Orientirung der Krystallaxen bedingt sein.

Die Quadratwurzeln aus den von Herrn L. Boltzmann (l. c.) gemessenen Dielectricitätsconstanten sind

$$\sqrt{D_g} = \sqrt{4{,}77} = 2{,}18.$$

$$\sqrt{D_k} = \sqrt{3{,}81} = 1{,}95.$$

Diese Versuche berechtigen somit zu dem Schlusse, dass electrische Wellen im krystallinischen Schwefel doppelt gebrochen werden und dass auch für diese Substanz das Maxwell'sche Gesetz innerhalb der Beobachtungsfehler gilt.

Es stand mir leider kein drittes Krystall zur Verfügung, aus welchem ich ein Prisma für die Bestimmung von n_m herausschneiden könnte.

b) Nicol'sches Prisma.

Die gefundenen Brechungsexponenten gestatten den Winkel der Totalreflexion an Ebonit für den „mittleren" Brechungsexponenten des Schwefels zu berechnen und ein Nicol für electrische Schwingungen zu bauen. In folgender Weise wurde dieses Nicol ausgeführt: ein Parallelepipedon ($2 \times 1{,}8 \times 1{,}2$ cm), aus krystallinischem Schwefel, dessen Dielectricitätsaxen den Kanten parallel sind, wurde durch einen ebenen Schnitt, welcher durch die D_g geht und einen Winkel von 50 Grad mit D_k bildet in zwei Stücke getrennt und zwischen diesen eine ebene (ca. 1,8 mm dicke) Ebonitplatte eingeschoben: ein in der Richtung der D_m auffallender Strahl wird in zwei Componenten zerlegt, welche parallel zu D_g, bez. zu D_k schwingen und von welchen die erste an der Ebonitplatte total reflectirt wird und seitlich austritt, während die zweite Componente ungehindert durchgeht.

Mit diesem Nicol lassen sich die bekannten optischen Versuche ohne Weiteres wiederholen.

Sind die Spiegel einander gegenüber gestellt und ihre Axen parallel, so wird der Strahl „ausgelöscht",[1]) sobald die

1) Die Auslöschung ist in diesem Falle keine vollkommene, das Galvanometer giebt eine kleine, ca. $^1/_5$ vom Maximalausschlage betragende

D_g der electrischen Schwingung parallel ist (durch Verschiebung des Secundärspiegels lässt sich nachweisen, dass in diesem Falle der Strahl seitlich abgelenkt wird); wird nun das Prisma um den Strahl als Axe um 90 Grad gedreht, so geht die Strahlung hindurch, was sich sofort durch den Galvanometerausschlag (20 Scth.) bemerkbar macht.

Sind die Spiegelaxen gekreuzt, so giebt das Galvanometer keinen Ausschlag, so lange das Nicol eine der Hauptstellungen hat; eine Drehung um 45 Grad genügt, um sofort einen Galvanometerausschlag (15 Scth.) hervorzurufen.

c) $\lambda/4$ Undulationsplättchen.

Der Versuch mit einem $\lambda/4$ Undulationsplättchen, welcher die Grundlage aller Interferenzerscheinungen in krystallinischen Platten bildet, lässt sich in folgender Weise leicht ausführen: aus einem Schwefelkrystall wird eine quadratische 2×2 cm grosse und 0,6 cm dicke Platte so ausgeschnitten, dass die D_g und D_k in ihrer Ebene liegen; für die Wellenlänge $\lambda = 0{,}6$ cm findet in dieser Platte ein Gangunterschied von $\pi/2$ statt.

Bringt man diese Platte zwischen die gekreuzten Spiegel, so wird folgendes beobachtet: sind die beiden Dielectricitatsaxen den Brennlinien der Spiegel parallel, so bleibt das Feld dunkel, das Galvanometer giebt keinen Ausschlag; dreht man nun die Platte um den Strahl um 45 Grad, so wird der durchgehende Strahl circular polarisirt und das Galvanometer giebt sofort einen Ausschlag (15 Seth.).

Führt man in den circularpolarisirten Strahl ein zweites $\lambda/4$ Undulationsplättchen so ein, dass die gleichnamigen Dielectricitätsaxen beider Platten senkrecht gegen einander stehen, so bleibt das Galvanometer in Ruhe — das Feld ist wieder dunkel.

Versuche mit dickeren Krystallplatten geben keine Erscheinungen, welche den bekannten optischen analog wären; dies lässt sich durch die grosse Dämpfung der benutzten Wellenbewegung (siehe oben) ungezwungen erklären.

Ablenkung, die sich durch Diffractionserscheinungen vollkommen erklären lässt.

Wenn die beschriebenen Versuche auch nicht zahlreich sind, so genügen sie doch die Anschauung, welche Maxwell bereits im Jahre 1862 über das Verhalten electrischer Wellen in krystallinischen Medien ausgesprochen hat, zu erläutern und das identische Verhalten der electrischen und der Lichtwellen auch in diesem complicirterem Falle hervortreten zu lassen.

Nachträge.

Bei der Darstellung der oben beschriebenen Versuche glaubte ich einige Einzelheiten, welche die Grundlage der Versuche nicht berühren, übergehen zu können. Da bei der Wiederholung und Weiterführung dieser Versuche die Einzelheiten willkommen sein können, mögen hier eingehend erörtert werden.

1. Der Primärleiter.

Aus verschiedenen Anordnungen des Primärleiters erwies sich die von Righi als die geeignetste; Zuleitungen von schlechtleitenden Körpern und verdünnten Electrolyten an Stelle der Righi'schen Luftfunken beeinträchtigten die Wirkung des Primärleiters nicht, waren aber aus technischen Gründen unzweckmässig.

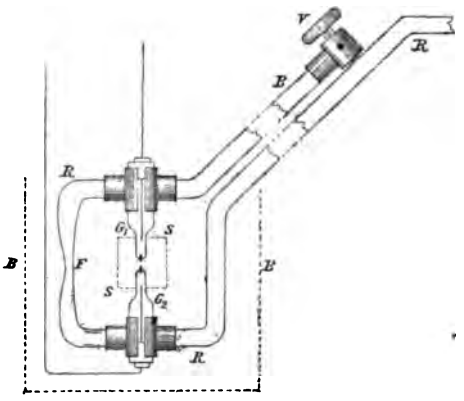


Fig. 3.

Als Halter für den Primärleiter diente ein Rahmen $RRRR$ (Fig. 3), welcher aus einem Glasrohre bestand; an diesen wurden dessen beide Hälften G_1 und G_2 in Zinkfassungen mit Schellack angekittet. Wurde die Schraube V angezogen, so deformirte sich der Rahmen und die Länge des Primärfunkens ($l = 0{,}02$ mm) konnte auf diese Weise mit genügender Feinheit regulirt werden; hierbei erschien der wirksamste Primärfunken als ein schwaches Stern-

chen. Es sei noch bemerkt, dass die beiden Hälften des Primärleiters sehr fest eingekittet werden müssen, da bei der Bildung des Primärfunkens das Petroleum plötzlich verdampft, die beiden Hälften mit grosser Kraft auseinander zu treiben und die Funkenlänge über das günstigste Maass zu vergrössern sucht.

An demselben Rahmen $RRRR$ (Fig. 3) wurde auch der Primärspiegel SS befestigt; um den Primärleiter genau in die Brennlinie des Spiegels zubringen, diente eine Schablone (Fig. 4); der Primärleiter wurde etwas näher zum Spiegel befestigt, als die Hälfte des Krümmungsradius betrug, um die Randstrahlen zu corrigiren. Hierauf wurde der Rahmen in das Petroleumbad BB (Fig. 3) gesenkt; diese Anordnung hat noch den wesentlichen Vortheil, dass für eine gegebene Periode die Wellenlänge in Petroleum kleiner ist als in Luft und somit bei gegebenen Dimensionen des Spiegels die Diffractionserscheinungen wesentlich kleiner werden.

Fig. 4.

Die Primärleiter müssen oft erneuert werden, da sie durch Zerstäuben des Platins etwa nach hundert Stromschlüssen unbrauchbar werden.

Nach der ganzen Untersuchung erfordert die Behandlung des Primärleiters bei weitem die grösste Uebung und Aufmerksamkeit, da die Erregung desselben in einer complicirten, sich der Beschreibung entziehenden, Weise von der Electricitätszufuhr abhängt.

Aus den verschiedenen Anordnungen, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, bewährte sich die beschriebene (Fig. 1, p. 2) am besten. Die Grösse des Condensators C und des Wasserwiderstandes W ist von dem angewandten Inductorium (und der Regulirung seines Unterbrechers) abhängig, die günstigsten Abmessungen werden durch gleichzeitige Variation beider Apparate gefunden; für das von mir benutzte Inductorium [1]), welches mit einem Desprez'schen Unterbrecher versehen war und bei acht Accumulatoren einen Maximalfunken von 12 cm gab, genügte eine Leydnerflasche, die aus einer Glasröhre ($d = 1$ cm) gebildet war und eine Zinkbelegung

1) Von Carpentier in Paris.

von nur 5 cm Höhe hatte; als Widerstand diente eine Wassersäule von 5 mm Durchmesser und 20 cm Länge.

Aus Vorversuchen, welche ich mit verschiedenen Primärleitern anstellte, ergab sich, das die günstigste Länge des Primärfunkens in roher Annäherung der Wellenlänge proportional ist. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Länge der Funkenstrecke und den Dimensionen des Leiters einerseits und der ausgestrahlten Energiemenge andererseits lässt sich bei solchen Entladungserscheinungen nicht angeben; er würde sich vielleicht in der Weise schätzen lassen, dass bei der Verdoppelung der Wellenlänge die verfügbare Energiemenge auf das Zehnfache gesteigert wird (wodurch die Untersuchung sofort viel leichter wird). Einer weiteren Verkleinerung der Wellenlängen stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen; die kleinsten Apparate, mit welchen ich noch nachweisbare Wirkungen bekam, entsprachen einer Wellenlänge von 3 mm; die ausserordentlich geringe ausgestrahlte Energiemenge und die technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Apparate haben mich von der weiteren Verkleinerung der Wellen abgehalten.

Wendet man für den gegebenen Resonator einen grösseren Primärleiter an, wie Righi[1]) angegeben hat, so nimmt die Erregung des Resonators zu; da hierbei die Hauptschwingung eine langsamere ist, so nehmen bei den beschriebenen Grössenverhältnissen der Spiegel die Diffractionerscheinungen dermaassen zu, dass der Parallelstrahlenbündel sehr unscharf wird.

2. Die Resonatoren.

Bei der Wahl der Beobachtungsmethode habe ich die bolometrische und die thermoelectrische Methode verglichen und die letztere empfindlicher gefunden; dies erklärt sich dadurch, dass mit abnehmenden Dimensionen die Empfindlichkeit des Bolometers abnimmt, während die des Thermoelementes constant bleibt.

Die Resonatoren mit den Zuleitungsdrähten werden am einfachsten in der Weise hergestellt, dass man das Drahtende

---

1) A. Righi, Memorie d. R. Accad. di Bologna (5) 4. p. 500. 1894.

passend (wie Fig. 5 im vergrösserten Maassstabe zeigt) umbiegt und diese Drahtöse mit Weichloth ausfüllt. [1])

Die Herstellung des Thermoelementes aus sehr dünnen Drähten (d = ca. 0,01 mm) erscheint viel schwieriger zu sein, als sich nach einiger Uebung herausstellt. Die käuflichen Drähte von *Constantan* und *Eisen* von $D = 0{,}025$ mm [2]) werden in etwas angewärmtem verdünntem Königswasser vorsichtig abgeätzt und ihr Durchmesser wird mit den Ocularmikrometer eines 20mal vergrösserten Mikroskops gemessen. Durch eine Zwinge werden die bereits in der Ebonitplatte montirten Resonatoren zusammengehalten und nun die in einander geschlungenen Drähte [3]) des Thermoelementes auf dieselben gelegt und unter Anwendung von Löthwasser mit Weichloth gelöthet; da der Löthkolben sehr klein sein muss, ist es nothwendig ihn durch eine kleine, mit ihm fest verbundene, Gasflamme dauernd zu erwärmen. Bei den kleinen Dimensionen ist es nicht ganz leicht die gewünschten Abmessungen des Thermoelementes sofort zu treffen und es empfiehlt sich deshalb gleichzeitig mehrere Resonatorpaare herzustellen, um das beste aussuchen zu können.

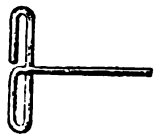


Fig. 5.

Nachdem man das Löthwasser abgespült hat, erweist sich in den meisten Fällen, dass das Thermoelement keinen galvanischen Strom leitet; schaltet man ein solches Thermoelement zwischen die Pole der Secundärspule eines Inductoriums ein, so genügt es, den Primärstrom auf einen Moment zu schliessen, um einen dauernden metallischen Contact im Thermoelement herzustellen; der galvanische Widerstand eines solchen Thermoelementes lag zwischen 0,5 und 2,0 Ohm.

Um die Empfindlichkeit des Thermoelementes zu steigern, habe ich mit Erfolg versucht, die Resonatoren in Glaskugeln

1) Die Dicke des Resonators muss kleiner sein, als ein Drittel seiner Länge.

2) Bezogen von Hartmann & Braun in Bockenheim-Frankfurt a. M.

3) Die Drähte beider Hälften jeder Drahtöse des Thermoelementes müssen möglichst nahe aneinander sein, damit der Umfang des Thermoelementes möglichst klein ist gegenüber dem Umfange der Resonatoren; andernfalls wird die Periode der Eigenschwingung der Resonatoren stark beeinflusst. Fig. 2 (p. 5) ist demnach nur als Schema aufzufassen.

einzuschmelzen, welche dann mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe möglichst vollkommen evacuirt und hierauf zugeschmolzen wurden; dadurch wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermoelementes wesentlich verkleinert und dementsprechend die Empfindlichkeit erhöht; die Resonatoren wurden so eingeschmolzen, dass sie sich im Brennpunkte der Glasoberfläche befanden, welche dann von aussen versilbert wurde. Wenngleich diese Methode wesentliche experimentelle Vorzüge besitzt, glaubte ich dennoch die Arbeit mit Resonatoren in Luft durchführen zu müssen, um der Hertz'schen Anordnung möglichst nahe zu bleiben.

3. Das Galvanometer.

Die unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur des Thermoelementes und das regelmässigere Functioniren des Primärleiters bei kurzdauernden Stromschlüssen machten die Anwendung eines Galvanometers von kleiner Schwingungsdauer ($\tau/2 = 3$ Sec.) erforderlich; das Galvanometer nach du Bois und Rubens [1]) mit einem extraleichten Nadelsystem (Länge der Magnete = 3 mm) hat sich hierbei vorzüglich bewährt. Die äusseren magnetischen Störungen wurden [2]) durch einen Cylinder von aufgerolltem Eisenblech (Wandstärke ca. 2 cm), welcher an die Stelle des Glasgehäuses gesetzt wurde, ca. 5mal schwächer gemacht.

4. Die störenden Einflüsse.

Ist das Polarisationsgitter so gestellt, dass die electrischen Schwingungen auf die Resonatoren nicht fallen können, so kann eine Reihe störender Nebenursachen dennoch Galvanometerausschläge hervorrufen; es ist vortheilhaft dieselben möglichst (auf 1—2 Scth.) zu reduciren.

a) *Magnetische Kräfte,* welche das Inductorium und die stromleitenden Drähte hervorrufen, kann man durch passende Stellung des Inductoriums und durch Umeinanderwinden der Zuleitungsdrähte unschädlich machen.

b) *Electrostatische Kräfte* der Zuleitungen zum Primärleiter können in dem Stromkreise des Thermoelementes perio-

1) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **48.** p. 236. 1893 Bezogen von Kayser & Schmidt in Berlin.

2) Vgl. G. Wiedemann's Lehre v. d. Electr. **3.** p. 296. 1883.

dische Ladungen erzeugen, welche sich durch das Thermoelement ausgleichen und Galvanometerausschläge verursachen; diese Störungen werden durch umeinander gewundene Drähte des Thermokreises, bez. durch Anbringen einer metallischen, zur Erde abgeleiteten Hülle um den Secundärspiegel wesentlich verkleinert.

c) *Electrische Oscillationen* von grosser Wellenlänge, falls dieselben in dem Zuleitungssystem des Primärleiters (z. B. durch Seitenfunken) entstehen und inducirend auf den Stromkreis des Thermoelements wirken, rufen unter Umständen enorme Galvanometerausschläge hervor.

d) *Die Wärmestrahlung des Primärleiters*, welche nach denselben Gesetzen wie die erzeugte electrische Schwingung reflectirt und gebrochen wird, ist so gering, dass sie keine nachweisbare Erwärmung des Thermoelements verursacht.

5. Die Beobachtungen.

Die langsame Wanderung des Nullpunktes des Galvanometers, wie sie durch die Schwankungen der Zimmertemperatur bedingt wird, zieht keine weiteren Nachtheile mit sich, da bei der kurzen Schwingungsdauer ($\tau/2 = 3$ Sec.) der Galvanometerausschlag auf 1 Scth. genau leicht zu bestimmen ist.

Eine wesentlich grössere Unsicherheit wird durch die Inconstanz des Primärfunkens bedingt [1]); diese kann man durch eine passende Reihenfolge der Beobachtungen abschwächen, indem man die verschiedenen Messungen einzeln mit einer bestimmten Messung vergleicht: es lassen sich dann die Messungen unschwer auf eine constante Wirksamkeit des Primärfunkens reduciren. Als Beispiel möge hier eine Bestimmung der Lage des abgelenkten Strahles für das Schwefelprisma (Pg) dienen.

In der Tab. I sind die beobachteten Galvanometerausschläge in Scalentheilen (d. h. die Differenzen bei zwei Gitterstellungen) gegeben; unter q^0 sind die Lagen des Secundärspiegels auf dem Kreise des Spectrometers bezeichnet; durch

1) Hauptsächlich scheint diese Inconstanz durch nicht genügend feste Verbindung der Primärleiterhälften mit dem Rahmen bedingt zu sein, was sich durch die rasche Vergrösserung des Primärfunken bemerkbar machte.

die Pfeilchen ist die Reihenfolge der Beobachtungen angedeutet. Während der Versuchsreihe wurde der Primärfunken viermal regulirt.

Tabelle I.

φ^0	I. Regul.			II. Regul.				III. Regul.					IV. Regul.			
140°		13			14		6							13		
145	↗	↓		↗	↓	↗	↓	↗	22	↗	8		↗	↓	10	7
150	20	13	7	14	22	12	8	21	18	9	7	5	22	15	11	7
155		↓	↗		↓	↗			8	↗	3	↗				
160		3			5											

Macht man die Annahme, dass sich der Primärfunke regelmässig verändert, so kann man die beobachteten Ausschläge in üblicher Weise auf eine constante Wirksamkeit des Primärfunkens (20 Scth. bei $\varphi^0 = 150^0$) reduciren; Tab. II stellt die reducirten Ausschläge dar.

Tabelle II.

φ^0	I. Regul.			II. Regul.				III. Regul.					IV. Regul.				Mittelwerth
140°		16			15		12							14			14
145									21		20				16	15	18
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
155									11		10						10
160		6			6												6

In derselben Weise wurde für die andere Minimumstellung beobachtet. In der Tab. III sind die Mittelwerthe zweier Beobachtungen [1]) für die beiden Schwefelprismen (P_g) und (P_k) zusammengestellt und auf Fig. 6 graphisch abgebildet.

Tabelle III.

$\varphi_1{}^0$	P_g	P_k	$\varphi_2{}^0$	P_g	P_k
140°	14	6	200°	10	20
145	18	17	205	14	22
150	20	20	210	20	20
155	10	21	215	23	17
160	6	15	228	18	13

1) Die zweite Beobachtungsreihe wurde mit einem neuen Primärleiter durchgeführt.

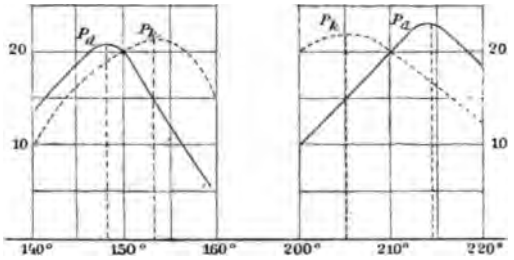


Fig. 6.

Aus der Fig. 6 würden sich die Maxima ergeben

P_g 148° und 214°

P_k 153 „ 205

Hieraus berechnen sich die Brechungsexponente ($\alpha = 25^0$)

$$n_g = 2{,}26$$

$$n_k = 2{,}00.$$

Alle anderen Beobachtungen wurden in derselben Weise ausgeführt und reducirt.

6. Die Schwefelpräparate.

Der natürliche krystallinische Schwefel [1]) erfordert bei seiner mechanischen Bearbeitung einige Vorsichtsmaassregeln, da er die geringsten localen Erwärmungen, wie solche durch das Sägen oder selbst durch die Berührung mit den Fingern hervorgerufen werden, nicht aushält ohne zu zerspringen.

Ist es möglich den ganzen Krystall für ein einziges Präparat zu opfern, so ist die Arbeit rasch, sicher und leicht durch Abreiben des Krystalles auf einem ausgespannten Stücke Glaspapier zu bewerkstelligen. Ist es durchaus nothwendig aus demselben Krystalle zwei Präparate herzustellen, so ist es vortheilhaft, in der gegebenen Richtung zwei ca. 2 mm von einander abstehende Schnitte anzulegen und mit einer nicht zu feinen Laubsäge abwechselnd in dem einen und in dem anderen vorsichtig zu sägen: der Krystall birst zwar unter der Säge, die Risse gehen aber immer in die verhältniss-

1) Die Krystalle wurden von J. Böhm (Mineralienhandlung) in Wien bezogen.

mässig schwache Zwischenschicht; die weitere Bearbeitung geschieht durch Abreiben.

Unter stetiger Controlle mit einem Anlegegoniometer lassen sich die Winkel leicht auf einen Grad genau nach Vorschrift herstellen.

Schliesslich sei noch die Bemerkung gemacht, dass die kleinen Wellen einer ausgedehnten Anwendung fähig sind, da schon bei mässig grossen und zugleich optisch vollkommenen Apparaten die Diffractionserscheinungen weit in den Hintergrund zurückdrängt werden können und für einwandsfreie Messungen leicht zu beschaffende Quanta der zu untersuchenden Substanzen genügen; hierdurch wird es möglich die einfachen Bedingungen, an welche wir bei den optischen Versuchen gewöhnt sind, auch für die Optik Hertz'scher Wellen zu verwirklichen.

Moskau, Physik. Laborat. d. Univ., im April 1895.

---

2. *Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand; von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*[1])

1. Fluorescenz (Photolumineseenz) organischer Dämpfe; 2. Electrolumineseenz (Leuchten in evacuirten Entladungsröhren) organischer Dämpfe; Verbindungsspectra derselben; 3. Kathodolumineseenz organischer Flüssigkeiten; 4. Kathodolumineseenz fester organischer Körper.

1. Fluorescenz (Photolumineseenz) organischer Dämpfe.

Eine Fluorescenz (Photolumineseenz) von gasförmigen Körpern ist bisher nur in ganz vereinzelten Fällen beobachtet worden. E. Lommel[2]) hat sie beim Joddampf aufgefunden; wir haben sein Resultat bei der Wiederholung bestätigen können. Bei Lösungen mancher fluorescirender Körper oberhalb der kritischen Temperatur haben W. Ramsay und S. Young[3]) und E. Wiedemann[4]) eine Fluorescenz nachgewiesen.

Es schien von Interesse zu untersuchen, ob die Erscheinung der Fluorescenz im Gaszustande nicht eine allgemeinere ist, als bisher beobachtet war. Ein Erfolg konnte nur bei Substanzen mit grossem Absorptionsvermögen erwartet werden; wir haben daher vor allem auf solche unser Augenmerk gerichtet.

Zahlreiche Versuche haben in der That für eine ganze Reihe organischer Körper eine *Fluorescenz im dampfförmigen Zustande* ergeben.

Die Substanzen wurden in dickwandige Glaskugeln von 6—8 cm Durchmesser gebracht; dieselben wurden dann evacuirt und abgeschmolzen. Die in ihnen befindlichen Körper wurden durch Erhitzen verflüchtigt, während gleichzeitig die von einer Bogenlampe oder der Sonne kommenden und durch eine Linse

1) Die Hauptresultate der folgenden Abhandlung wurden vorgelegt in der Sitzung der Societas Physico-medica zu Erlangen vom 9. Juli 1895.

2) E. Lommel, Wied. Ann. **19.** p. 356.

3) W. Ramsay u. S. Young, Chem. News **53.** p. 205. 1886.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41.** p. 299. 1890.

vereinten Strahlen die Kugel so durchsetzten, dass ihr Brennpunkt innerhalb derselben lag.

Solange auf der Bahn der Lichtstrahlen sich neben dem Dampf noch einzelne feste oder flüssige Theilchen befanden, erschien das Strahlenbündel durch diffus reflectirtes Licht weiss. Sobald sie verschwanden, entwickelte sich oft ein je nach der Natur der Substanz verschieden gefärbtes Fluorescenzlicht. Seine Farbe war bei:

Substanz	Farbe
Reten	schwach dunkelblau
Phenantren	prächtig blau violett
Anthracen	intensiv blau
Anthrachinon	blau
Chrysen	sehr schwach blau
Indigo	schwach violett (die Beobachtung ist unsicher)
Naphtalin	*sehr* schwach violett
Naphtazarin	prachtvoll rothbraun

Sehr schön tritt bei dem Naphtazarin die rothbraune Fluorescenzfarbe auf, wenn man das erregende Licht durch ein blaues Glas gehen lässt.

Keine Fluorescenz zeigten u. a.: Azobenzol, Chinin, Diphenylamin, Naphtochinon.[1])

Bei den oben angeführten Kohlenwasserstoffen liegen die *Absorptionsspectra* in Lösungen sämmtlich im äussersten Violett oder im Ultraviolett nach den älteren Versuchen von Hartley und Huntington, sowie nach neueren von Pauer.[2]) Im dampfförmigen Zustande sind sie wohl analog dem von Pauer bei Benzol, Toluol etc. nachgewiesenen Verhalten noch etwas weiter nach dem Ultraviolett verschoben. Das Anthrachinon absorbirt ebenfalls das Ultraviolett; das Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) absorbirt in alkoholischer Lösung grün, blau und violett etwa von der Wellenlänge 570 $\mu\mu$ an.

Aus der Farbe des ausgesandten Lichtes und der Lage der Absorptionsspectra ergiebt sich der Satz:

Die Emissionsspectra sind gegen die Absorptionsspectra

1) Die grüne Fluorescenz dieser Substanz in ätherischer Lösung ist auch ausnehmend schwach.

2) Sitzungsber. der med.-physik. Societät Erlangen: Sitzung vom 9. Juli 1895.

verschoben, und zwar entsprechend der Stokes'schen Regel nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums. Wir haben also in den hier auftretenden Spectren organischer Dämpfe Fluorescenzspectra im gewöhnlichen Sinne des Wortes, Spectra, welche nicht dem Maximum der Absorptionsstreifen entsprechen.

Eine Messung der Wellenlängen des von den Dämpfen emittirten Lichtes und des erregenden Lichtes ist besonderen Versuchen vorbehalten; sie verspricht auch in theoretischer Hinsicht für die Fluorescenz interessante Resultate.

2. Electrolumineseenz der organischen Körper.

Bei der *Electrolumineseenz* organischer Körper, d. h. bei dem Leuchten derselben als verdünnter Gase unter dem Einfluss electrischer Entladungen der Influenzmaschine oder des Inductoriums hatte sich bisher fast nie ein dem betreffenden Körper eigenthümliches *Verbindungsspectrum* beobachten lassen. stets traten die bekannten sogenannten Kohlenstoff-, Kohlenoxyd-, Kohlenwasserstoff- und Cyanspectren auf. Der Grund hierfür lag darin, dass die meisten bisher untersuchten Kohlenstoffverbindungen so wenig stabil sind, dass sie durch die electrischen Entladungen zersetzt werden. Relativ stabile organische Verbindungen sind solche mit Kohlenstoffringen, besonders wenn mehrere Ringe miteinander verknüpft sind. In der That wird z. B. Naphtalin von Entladungen, ohne zu zerfallen, zum Leuchten erregt.

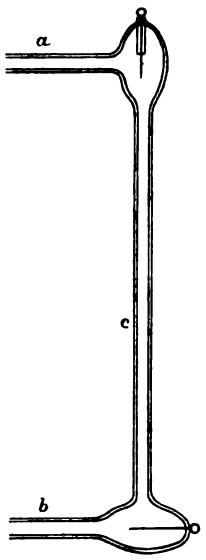
Wir haben derartige Substanzen in Entladungsröhren untersucht, und zwar theils in solchen mit äusseren Belegungen, theils in solchen mit inneren Electroden, aber stets mit nicht zu engen Verbindungsstücken zwischen den beiden Electrodenräumen.

Bei diesen Versuchsanordnungen kommt bei jeder einzelnen Entladung der Influenzmaschine [1]) eine relativ kleine Energiemenge auf die Gewichtseinheit des Dampfes, und die Zersetzung ist soweit wie möglich vermieden.

Ein Rohr mit inneren Elektroden zeigt die nebenstehende Figur. Durch *a* communicirte das Rohr mit der Pumpe, in den Raum an der unteren Electrode wurde die zu untersuchende Substanz gebracht und dann das Rohr *b* abge-

1) Es diente dazu eine aus Mitteln des Elisabeth Thompson Fund angeschaffte 20plattige Influenzmaschine.

schmolzen. Zwischen *a* und der Pumpe war noch zur Absorption der Kohlenwasserstoffdämpfe ein U-Rohr eingeschaltet, dessen langer, horizontaler Theil etwas Schwefelsäure enthielt. Nachdem das Rohr weit ausgepumpt war, wurden die Entladungen hindurchgeleitet, die Röhre *c* und dann die in *b* befindliche Substanz erhitzt. Das Rohr erschien zuerst grünlichweiss, im Spectrum traten die sogenannten Kohlenwasserstoffbanden auf; *bald nahm das Gas eine bestimmte, von Substanz zu Substanz sich ändernde Farbe an, deren Licht Banden an verschiedenen Stellen des Spectrums entsprachen.*



Die charakteristische Färbung hielt so lange an, als man durch Erhitzen der Substanz und Absaugen der Zersetzungsproducte dafür sorgte, dass in dem Rohre stets unzersetzter Dampf vorhanden war. Hörte man mit dem Erhitzen auf, so entwickelten sich von neuem Kohlenstoffbanden. Je nach der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit muss das Absaugen und Erhitzen verschieden geregelt werden.

Ganz analoge Resultate ergaben sich mit 1—2 cm weiten Röhren mit einer äusseren und einer inneren Electrode. Beim Erwärmen eines solchen Rohres wird das Licht auf eine dünne Lichtlinie in der Mitte des Rohres zusammengedrängt, die die charakteristische Luminescenzfarbe zeigt; dieselbe kann also nicht von festen oder flüssigen an der Wand condensirten Theilen herrühren.

Da keine scharf begrenzten Banden oder Linien auftreten, so haben wir zunächst von genauen Messungen abgesehen; um so mehr, als manche der Dämpfe dunkelviolett erscheinen, ihr Spectrum sich also bis in das der Beobachtung nicht direct zugängliche Ultraviolett erstreckt.

So gut wie möglich wurde auf die Grenzen der hellen Banden und auf das Maximum der Helligkeit mit einem Fadenkreuz eingestellt, und die Lage des Fadenkreuzes dann an einer Scala abgelesen, die auf Wellenlängen geaicht war; es ergaben sich so folgende Werthe.

Substanz	Farbe	Grenzen	Maximum	vorhandene Farben
Anthracen	hellblau	420—500 $\mu\mu$	450 $\mu\mu$	
Reten	blau	420—504	450	
Chinon	goldgelb	—	—	roth, gelb, grün
Anthrachinon[1])	grünblau	420—540	425	
Naphtalin	hellblau	435—545	490	
Chrysen	dunkelblau	415—545	420	
Phenanthren	blau	—	—	
Naphtochinon	grün	475—580	535	
Hexadecyltolyl-keton	dunkelblau	—	—	
Naphtazarin	rothbraun	—	—	roth, gelb, grün

Zu beachten ist, wie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bei analogen Verbindungen die Farbe immer mehr nach dem Violett rückt, was besonders deutlich bei dem Chinon, Naphtochinon und Anthrachinon hervortritt. Wie die Emission sich im speciellen mit Aenderungen der chemischen Constitution, bei Substitution von Chlor etc. ändert, wollen wir noch untersuchen.

Keine Resultate infolge von Zersetzung gaben bisher: Jodoform, Azobenzol, Indigo, Alizarin, Campher, Anilin, Diphenylamin, Hydrochinon, Benzophenon, Acridin u. a.

Dass wirkliche Unterschiede in den Farbennuancen auch bei den blau leuchtenden Körpern vorhanden waren, wurde durch vergleichende Versuche noch besonders festgestellt. Dazu wurden gleichzeitig Röhren mit den verschiedenen Substanzen an die Pumpe angeschmolzen und unmittelbar nach einander auf die *Electroluminescenz* untersucht, bez. zur Ermittelung der *Fluorescenz* Kugeln mit den betreffenden Dämpfen in die Strahlen des elektrischen Lichtes gebracht.

In Betreff der Farbennuancen der blau leuchtenden Substanzen ergab sich folgende Reihenfolge:

Chrysen (ganz dunkelblau), Reten, Phenantren, Anthracen (hellblau), Anthrachinon (grünblau).

Die beobachteten Electroluminescenzspectren sind Verbindungsspectren der Dämpfe, sie rühren nicht etwa von einer Chemiluminescenz her, sonst müssten die Kohlenstoffspectren auftreten. Dafür, dass sie den Molecülen selbst zukommen, spricht die

1) Anthrachinon zeigt vielleicht ein Emissionsminimum an der Grenze von blaugrün und blau.

vollkommene Analogie ihrer Electrolumineszenzfarbe mit ihrer Fluorescenzfarbe im dampfförmigen und gelösten Zustande sowie mit der Kathodolumineszenzfarbe im geschmolzenen Zustande.

Wie bei den Spectren der Photolumineszenz, so fallen auch bei denen der Electrolumineszenz Emission und Absorption nicht zusammen, erstere ist nach dem Roth verschoben. Der Kirchhoff'sche Satz gilt also hier nicht nur nicht in quantitativer, sondern auch nicht in qualitativer Hinsicht.

Beispielsweise absorbirt das Chinon in alkoholischer Lösung von 510 $\mu\mu$ an, also das blau und violett, sein Emissionsspectrum enthält hauptsächlich gelb. Aehnlich verhält sich Naphtochinon, das grün leuchtet, während es von 470 $\mu\mu$ an, also das Blau und Violett absorbirt.

Diese Beobachtungen müssen uns in Zukunft veranlassen, auch bei anderen Substanzen im gasförmigen Zustande auf das Sorgsamste darauf zu achten, ob wir es mit Emissionsspectren im gewöhnlichen Sinne des Wortes, oder aber mit Fluorescenzspectren zu thun haben; eventuell kann ein auftretendes Spectrum Spectren beiderlei Art enthalten. Vor jedem Versuch, Beziehungen zwischen den in ihnen vorkommenden Wellenlängen zu finden, müssen die beiden sich übereinanderlagernden Spectren getrennt werden.

Wir halten es z. B. für sehr wahrscheinlich, dass die Verbindungsspectren von HgJ_2, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ solchen Fluorescenzspectren entsprechen und ebenso die von Goldstein[1]) und Ebert[2]) beobachteten Spectren der Halogene.

In den von uns beobachteten Verbindungsspectren liessen sich keine scharf bestimmten Linien oder Banden feststellen; es kann dies kaum überraschen, wenn man bedenkt, dass in unserem Falle die schwingenden Complexe sehr complicirt sind, und dass schon bei viel einfacher gebauten Verbindungen der regelmässige durch einzelne helle und dunkle Linien angedeutete Bau neben breiten continuirlichen Banden zurücktritt, so z. B. bei den Halogenverbindungen des Quecksilbers, dem Chlor-, Brom- und Jodquecksilber, deren Spectren noch immer einer eingehenden Untersuchung harren.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin. p. 38—41. 1884; Beibl. **14.** p. 616. 1890.

2) H. Ebert, Wied. Ann. **53.** p. 155. 1894.

Bei den *Theorien* über den Vorgang der *electrischen Entladung* in Gasen darf das Auftreten dieser Verbindungsspectren organischer Körper nicht ausser Acht gelassen werden.

Kathodolumineseenz von Flüssigkeiten.

Eine Kathodolumineseenz ist bisher nur bei festen Körpern beobachtet worden, und, wenn man will, bei Gasen, insofern als letztere durch die Kathodenstrahlen, die sie durchsetzen, zum Leuchten erregt werden. Die Untersuchung von Flüssigkeiten in Entladungsröhren war bisher noch nicht in Angriff genommen worden [1]); vor allem hinderte hieran die stets auftretende Dampfentwickelung, mit der unmittelbar eine Verschlechterung des Vacuums verbunden war.

Bei der früher beschriebenen Anordnung [2]) lassen sich noch Kathodenstrahlen bei Gasdrucken von mehreren Millimetern in den Entladungsröhren erzielen, und demnach alle Substanzen, deren Schmelzpunkt tiefer liegt als ihr Sublimationspunkt, bei diesem Druck auf ihre Kathodolumineseenz im flüssigen Zustande untersuchen.

Die Substanzen wurden in ein weites Rohr mit einer inneren Elektrode am einen Ende und einer äusseren am anderen Ende gebracht. Unter der letzteren befanden sich die zu untersuchenden Substanzen.

Auch in dem Apparat Fig. 1 liess sich die Kathodolumineseenz der geschmolzenen Substanzen nachweisen, falls man die Elektrode bei *b* zur Kathode machte.

Dass wirklich die Kathodenstrahlen und nicht etwa das im Rohr enthaltene violette und ultraviolette Licht die Flüssigkeiten erregte, erkannte man daran, dass das Lumineseenzlicht bei der ersten Anordnung auf eine schmale Linie in der Mitte der Oberfläche beschränkt war, entsprechend der Schnittlinie der von den Rohrwänden ausgehenden Kathodenstrahlen.

Eine Kathodolumineseenz im flüssigen Zustande war z. B. zu beobachten bei:

---

1) Hr. Lenard (Wied. Ann. **51.** p. 231. 1894) hat die Lumineseenz einiger Kohlenwasserstoffe mittels der durch dünne Aluminiumblättchen ausgetretenen Strahlen nachgewiesen.

2) E. Wiedemann u. C. G. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 608. 1895.

Substanz	Farbe
Reten	blau
Phenanthren	schwach blau
Anilin	blau
Diphenylamin	schön blau

Schon nach kurzer Wirkung der Kathodenstrahlen färbten sich die Körper braun.

Kathodolumineseens fester Körper.

Eine Reihe von organischen Körpern wurde auch im festen Zustande auf Kathodolumineseenz untersucht.

Es ergaben sich unter anderen folgende Resultate:

Substanz	Kathodolum	Nachleuchten
Salicylsäure	hellblau	etwas
Benzoesäure	hellgrün	ja
Toluidin	intensiv gelbgrün	ja
Diphenylamin . . .	weisslich blau	ziemlich lange
Benzophenon	weisslich gelb	—
Hydrochinon	blau	ziemlich lange
Phenol	„	„ „
Naphtalin	intensiv weiss	—
β Naphtol	hellrosa	—
Anthracen	grün	—
Phenanthren	hellblau	—
Reten	blauviolett	
Chrysen	hellviolett	—
Paraffin	schwach blau	—
Aesculin	sehr schön blau	—
Hippursäure	grünlich	
Pyrogallussäure(unrein)	blau	ja
Pentadecylphenylketon.	schwach grünlich	etwas
Pentadecyltolylketon .	hellgrün	hell
Heptatolylketon . . .	grünlich	schwach
Anthrachinon	grüngelb	hell, doch schnell abfallend

Keine Fluorescenz zeigten Diphenylamin, Nitrotoluidin, Indigo, Menthol, Alizarin, Azobenzol, die Oxime, Tannin, Purpurin, Eosin, Traubenzucker, Milchzucker, Citronensäure, Aepfelsäure.

Die *Chininsalze* leuchten, so weit sie untersucht worden sind, sehr schön blau oder violett, besonders schön das Chininbisulfat, -bichlorhydrat, -sulfotartrat, -bitartrat. Diese leuchten auch nach.

Eine Thermoluminescenz konnte bei keinem dieser Präparate beobachtet werden.

Die Substanzen klingen, soweit sie überhaupt nachleuchten, sehr schnell ab.

Während, so weit die Beobachtungen reichen, die Farbe der Kathodoluminescenz *flüssiger Substanzen* fast gleich der des *Dampfes* war, zeigten die *festen* Körper in vielen Fällen ganz wesentliche Unterschiede. So leuchtete Anthracen im festen Zustande grün, als Dampf blau, Anthrachinon im festen Zustande gelbgrün, als Dampf blaugrün.

Bei Chrysen, Reten und Phenanthren war kein wesentlicher Unterschied zwischen der Luminescenzfarbe der flüssigen, dampfförmigen und festen Substanz zu erkennen.

Eine Gleichheit der Farbe im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustande macht es wahrscheinlich, dass stets dieselben Complexe das Licht aussenden. Bei grösseren Abweichungen muss man annehmen, dass dies nicht mehr der Fall ist, sondern dass etwa die Luminescenz im flüssigen und dampfförmigen Zustande Vorgängen innerhalb *eines* Molecüles entspricht, bei der Luminescenz im festen Zustande aber durch benachbarte Molecüle Störungen hervorgerufen werden. Ein Analogon dazu haben wir in der Thatsache, dass das Fluorescenzlicht bei gewissen Krystallen je nach der Lage der Polarisationsebene verschiedene Farben zeigt.

Resultate.

1. Die Dämpfe zahlreicher organischer Dämpfe (Anthracen, Anthrachinon, Naphtazarin u. a.): fluoresciren.

2. Viele organische Substanzen liefern unter dem Einflusse electrischer Entladungen ihnen eigenthümliche continuirliche *Verbindungsspectra*, deren Lage aber nicht der der *Absorptionsspectra* entspricht.

3. Im flüssigen Zustand kathodoluminesciren viele organische Substanzen, die Farbe entspricht der des Dampfes.

4. Zahlreiche feste organische Körper kathodoluminesciren; es zeigen sich oft Abweichungen in der Luminescenzfarbe des festen Körpers und derjenigen des geschmolzenen (so bei Anthracen).

Erlangen, im Juli 1895.

3. *Vibrationsgalvanometer; von H. Rubens.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—5.)

In der Wissenschaft und Technik besteht seit langer Zeit das Bedürfniss nach Instrumenten zur Beobachtung und Messung schwacher Wechselströme. Ausser dem Bell'schen Telephon existirt auf diesem Gebiete bereits eine grosse Reihe von Apparaten, die sich in vielen Fällen als sehr brauchbar erwiesen haben. Zur Construction solcher Instrumente sind hauptsächlich drei Principien zur Anwendung gelangt, welche wir etwas näher ins Auge fassen wollen.

Der erste Constructionstypus beruht auf der electrodynamischen Anziehung und Abstossung, bez. Drehung von Drahtrollen, welche von den zu messenden Wechselströmen durchflossen werden und unter dem Einflusse dieser Kräfte dauernde Ablenkungen aus ihrer Ruhelage zeigen. Eine der beiden Rollen kann auch durch weiches Eisen ersetzt werden. Beispiele hierfür sind die electrodynamische Waage von Helmholtz [1]), die Electrodynamometet von W. Weber [2]), J. Fröhlich [3]), F. Kohlrausch [4]), Bellati-Giltay [5]) und E. Hirsch [6]).

Eine zweite Klasse von Instrumenten basirt auf der Messung des durch den zu untersuchenden Wechselstrom erzeugten Wärmequantums. Hierher gehören u. a. das Electrodynamometer von H. Hertz [7]), die in der Technik vielfach angewandten Hitzdrahtvoltameter und das Dynamobolometer von A. Paalzow und H. Rubens. [8])

Beide Gruppen von Apparaten haben das gemeinsam, dass die Wirkung der Wechselströme während vieler Perioden inte-

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. **13.** p. 15. 1881.
2) Wilhelm Weber, Wied. Electr. **3.** p. 52.
3) J. Fröhlich, Wied. Ann. **8.** p. 563. 1878.
4) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **18.** p. 556. 1882.
5) J. W. Giltay, Wied. Ann. **25.** p. 325. 1885.
6) E. Hirsch, Verh. d. Phys. Ges. **10.** p. 23. 1891.
7) H. Hertz, Zeitschr. f. Instr., Jan. 1883.
8) A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. **37.** 529. 1889.

girt wird und zwar derart, dass positive und negative Stromstösse in demselben Sinne wirken, d. h. die Nadel, bez. den Lichtzeiger nach der gleichen Richtung ablenken. Die Ausschläge sind demgemäss dem Quadrat der zu messenden Stromintensität proportional.

Eine dritte Art von Wechselstrommessinstrumenten wird endlich durch das optische Telephon des Hrn. Max Wien [1]) vertreten. Es beruht im wesentlichen auf der Amplitude von Schwingungen, die ein elastisches System, bestehend aus einer Membran und einer Feder unter dem Einfluss der magnetischen Wirkung der Wechselströme ausführt, welche sich, wie bei dem unipolaren Bell'schen Telephon, je nach der augenblicklichen Stromrichtung als Anziehungen oder Abstossungen äussern. Der Eigenton des elastischen Systems ist so gewählt, dass seine Periode mit derjenigen der zu messenden Sinusströme zusammenfällt; es tritt hierdurch infolge der Resonanz gleichfalls eine Summation der Wirkungen ein und das Instrument erhält bei richtiger Abstimmung einen Grad von Empfindlichkeit, welcher von keinem der genannten Apparate erreicht wird, während es für Schwingungen von anderer Periode unempfindlich bleibt. Die Angaben des Instrumentes sind, wie sich aus dem Constructionsprincip ergiebt, den Amplituden der zu messenden Sinusströme, also auch deren mittlerer Intensität direct proportional.

Jede der drei Typen von Messinstrumenten hat ihre besonderen, leicht erkennbaren Vorzüge und Mängel, welche sie zu gewissen Versuchszwecken geeignet erscheinen lassen, bez. das Gebiet ihrer Anwendbarkeit abgrenzen. Die Instrumente der ersten Gruppe eignen sich besonders zur Ausführung absoluter Messungen; auch besitzen sie bei passender Construction eine ziemlich hohe Empfindlichkeit, welche zwar bei weitem nicht diejenige der Galvanometer erreicht., aber dennoch bei einigen Hundert Ohm Widerstand Wechselströme von einigen Zehnmillionteln Ampère zu erkennen gestattet. Für Wechselströme von verschiedenen Perioden ändert sich ihre Empfindlichkeit nicht, wohl aber ihr scheinbarer Widerstand, welcher infolge der hohen Selbstinduction der Rollen mit der Zahl der Strom-

1) Max Wien, Wied. Ann. **42.** p. 593 u. **44.** 680. 1891.

wechsel pro Secunde rasch zunimmt.[1]) Die praktische Grenze für die Anwendbarkeit dieser Electrodynamometer liegt daher in der Periode der Wechselströme, welche eine gewisse Frequenz nicht überschreiten dürfen, ohne dass durch das Einschalten des Instrumentes das zu Stande kommen des Stromes verhindert wird. Sie sind daher zur Messung schneller electrischer Schwingungen nicht zu gebrauchen.

Im Gegensatz hierzu sind die auf Beobachtung der Stromwärme beruhenden Electrodynamometer zur Messung electrischer Schwingungen in hohem Maasse geeignet. Da die Wechselströme in diesen Instrumenten nur wenige gradlinig ausgespannte Drähte zu durchlaufen haben, sind Widerstand und Selbstinduction darin beliebig klein zu machen, sodass man ohne Schwierigkeit selbst Hertz'sche Schwingungen von der Periode 10^9 pro Secunde damit messen kann.[2]) Zwar erreichen auch die empfindlichsten Typen dieser Gruppe nicht die Stromempfindlichkeit der älteren Electrodynamometerformen, doch ist ihr Energieverbrauch auch ein dementsprechend geringerer.

Das optische Telephon des Hrn. Max Wien, welches wir als Repräsentant einer dritten Gruppe von Wechselstrommessinstrumenten genannt haben, ist, sofern man seine Empfindlichkeit ausnutzen will, auf ein sehr kleines, durch die Construction des Instrumentes gegebenes Gebiet von Schwingungszahlen beschränkt, denn der Eigenton der elastischen Membran lässt sich mit Hülfe der Magnete nur um sehr geringe Tonintervalle — 1 bis 2 Proc. auf- und abwärts — verstellen. Innerhalb dieser Grenzen besitzt jedoch das Instrument, ausser der bereits erwähnten sehr hohen Empfindlichkeit, besondere Eigenschaften, welche es vor allen anderen genannten Apparaten für eine beträchtliche Zahl wissenschaftlicher und technischer Zwecke besonders geeignet erscheinen lassen. In einer Reihe schöner Arbeiten[3]) hat Hr. Wien selbst den Beweis für die Brauchbarkeit des Instrumentes geliefert und ist nach

1) Vgl. die citirte Abhandl. von H. Hertz.

2) Vgl. H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 55. 1890.

3) Max Wien, Wied. Ann. **44.** p. 689. 1891; **49.** p. 306. 1893; **53.** p. 328. 1894; auch Prerauer, Wied. Ann. **53.** p. 772. 1894.

verschiedenen Richtungen zu interessanten und werthvollen Resultaten gelangt.

Anlässlich einiger Versuche über Telegraphie durch Erdströme[1]) bei welchen die Anwendung eines Wechselstrommessapparates von besonders hoher Empfindlichkeit nothwendig war, welcher nur auf Wechselströme einer bestimmten Periode reagiren sollte, habe ich mich eingehend mit dem Wien'schen optischen Telephon beschäftigt, da dieses unter den vorhandenen Apparaten der einzige war, welcher den gestellten Bedingungen genügte. Ich hatte hierbei Gelegenheit, die grossen Vorzüge dieses Instrumentes selbst zu erproben; doch haben sich auch einige weniger günstige Eigenschaften herausgestellt, welche sich, so weit meine Erfahrung reicht, nicht durch eine einfache Umänderung beseitigen lassen. Insbesondere bietet das Abstimmen des Saitenunterbrechers und der Feder auf den Eigenton der Membran auch einem mit musikalischem Gehör begabten Beobachter grosse Schwierigkeiten; ferner sind die engen Grenzen, innerhalb deren der Eigenton des Instrumentes nur verändert werden kann, bei vielen Untersuchungen, bei welchen eine Variation der Schwingungszahl innerhalb weiter Intervalle wünschenswerth ist, sehr hinderlich. Besonders machte sich diese Eigenschaft bei dem von mir angestrebten Zweck als Mangel fühlbar.

Diese Erfahrungen haben mich zur Construction des im Folgenden beschriebenen Instrumentes geführt, welches von den genannten Uebelständen frei ist und auch hinsichtlich der Empfindlichkeit und Genauigkeit der Messungen zufriedenstellende Resultate ergeben hat. Es beruht auf dem gleichen Princip, wie das Wien'sche optische Telephon, doch sind es nicht die elastischen Transversalschwingungen einer Membran, sondern die Torsionsschwingungen einer Metallsaite, welche durch die magnetische Wirkung der Wechselströme erregt werden und deren Amplitude als Maass für die mittlere Stromintensität betrachtet wird.

Beschreibung des Instrumentes.

Ohne auf die Versuche einzugehen und die Veränderungen zu erwähnen, die der Apparat im Laufe der Zeit erfahren

1) Naturwissenschaftl. Rundschau, Jahrg. 10. Nr. 4.

hat, wende ich mich sofort zu der Beschreibung der endgültigen Form, welche sich im Gebrauch als die vortheilhafteste erwiesen hat. Eine Abbildung des Instrumentes findet sich in den Fig. 1, 2, 3 und 4; und zwar gibt Fig. 1 den Grundriss, Fig. 2 die Vorderansicht, Fig. 3 die Seitenansicht. In Fig. 4 ist die Torsionssaite mit dem schwingenden System, sowie die Art der Befestigung besonders dargestellt. Es sind daher die meisten Einzelheiten aus der Zeichnung selbst ersichtlich und ich kann mich hinsichtlich der Beschreibung kurz fassen. [1])

Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Grundbrett sind zwei 1 cm dicke, 14 cm hohe Messingsäulen ($a a_1$) vertical befestigt, welche an ihrem oberen Ende durch ein kräftiges Metallstück (*b*) zu einem Joch miteinander verbunden sind. Dieses dient dem schwingenden System, bez. der Metallseite (*c*) zum Träger. Die Saite *c* wird an ihrem unteren Ende durch eine auf dem Grundbrett angebrachte, in der Mitte zwischen den Messingsäulen befindliche Klemmvorrichtung (*d*) gehalten, während ihr oberes Ende durch einen Torsionskopf (*e*) gefasst wird. Letzteres ist in das Metallstück (*b*) eingesetzt und zwar besitzt dieses in seiner Mitte eine verticale, 1 cm weite Bohrung, welche den verjüngten, cylindrischen Theil des Torsionskopfes aufnimmt, sodass dieser nach Belieben gedreht, oder mit Hülfe der Schraube (*f*) festgestellt werden kann. Die Befestigung der Saite an dem Torsionskopf ist keine directe, sondern diese ist mittels eines kleinen Häckchens mit der vierkantigen Messingstange *g* verbunden, welche den Torsionskopf in verticaler Richtung durchläuft. Die Stange *g* ist auf ihrem oberen Ende mit Gewinde versehen und kann mit Hülfe der Mutter *h* mikrometrisch gehoben oder gesenkt werden, wodurch die Spannung der Saite regulirt wird. Das schwingende System *i* besteht aus zwanzig 8 mm langen, 0,35 mm dicken weichen Eisendrähten, welche auf einem schmalen, leichten Messingblechstreifen (*k*) parallel und in gleichem Abstand von einander aufgelöthet sind. Der Messingstreif *k* trägt an seinem oberen Ende den leichten

1) Die von mir benutzten Apparate sind von Hrn. Mechaniker Oehmke im Physiologischen Institut, Berlin NW., zu meiner Zufriedenheit ausgeführt worden.

Spiegel *l*, welcher zur Beobachtung der Schwingungsamplituden dient und ist seinerseits an zwei Punkten, α und β mit der Saite verlöthet. Im Uebrigen findet zwischen ihm und der Saite keine Berührung statt. [1])

Gegenüber den freien Enden des Systems befinden sich die vier Pole der beiden Telephonmagnete m und m_1. Diese letzteren bestehen aus permanent magnetisirten Wolframstahlstäben in Hufeisenform und sind in der gebräuchlichen Weise mit magnetisch weichen Polstücken ($n\,n'\,n_1\,n_1'$) versehen, um welche die Spulen ($o\,o'\,o_1\,o_1'$) gelegt sind. Diese sind in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise gegen einander geneigt, wodurch es möglich wird, die vier freien Pole in der Nähe des Systems dicht zusammen zu bringen und den Uebergang der magnetischen Kraftlinien an andern Stellen der Polstücke zu vermindern. Die Magnete sind so gerichtet, dass sich gleichnamige Pole ($N\,N_1\,S\,S_1$) einander gegenüberstehen; es wird daher in den weichen Eisendrähten des Systems i starker Magnetismus inducirt, sodass man letzteres wie ein permanent magnetisirtes Thomson'sches Magnetsystem betrachten kann. Der zu messende Wechselstrom durchläuft die vier Spulen $o\,o_1\,o'\,o_1'$ derart, dass während einer bestimmten Stromphase der Magnetismus zweier diagonal gelegener Pole (etwa N und S_1) geschwächt, dagegen diejenigen der beiden andern (S und N_1) verstärkt wird. In der folgenden Phase ist die Stromwirkung auf die Pole die umgekehrte. Die vier Magnetpole wirken dann in jedem Augenblick hinsichtlich der tordirenden Kraft, die sie auf das System i ausüben, in dem gleichen Sinne. Die beiden Telephonmagnete m und m_1 sind auf kräftigen, sorgfältig gearbeiteten Metallschlitten p und p_1 montirt, welche mit Hülfe zweier mit langer Spindel versehener Kordenschrauben q und q_1 innerhalb einiger Centimeter mikrometrisch vor- und rückwärts bewegt werden können. Auch tragen die Schlitten die vier isolirt aufgesetzten Klemmschrauben $r\,r_1\,r'\,r_1'$, von denen je zwei mit den Enden der Bewickelung eines Telephonmagnets in Verbindung stehen.

---

1) Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist die Ruhelage des Instrumentes eine wesentlich schlechtere; dieselbe leidet dann unter dem Einflusse kleiner äusserer Erschütterungen, was sonst nicht der Fall ist.

Um die Länge der Saite c innerhalb weiterer Grenzen variiren zu können, sind an den Säulen a und a_1 zwei grosse Metallklammern s und s_1 von parallelepipedischer Form verschiebbar angebracht, deren eine in Fig. 5 dargestellt ist. Mittels zweier Schrauben (t und t_1) kann dieselbe in beliebiger Höhe an den Säulen a und a_1 befestigt werden. Jede der beiden Klammern ist an ihrer einen Seite mit einem rechteckigen, bis zur Mitte vorspringenden Ausschnitt versehen, welcher durch ein Metallstück (v) genau ausgefüllt wird. Durch Anziehen der Schrauben u und u_1 lässt sich dieses gegen den Metallkörper der Klammern anpressen, wodurch die dazwischen liegende Saite festgeklemmt wird. Auf einer auf den Säulen angebrachten Theilung kann die Lage der Klammern und mithin auch die Länge der Saite abgelesen werden.

Variation und Regulirung des Eigentons.

Man kann mit Hülfe der Klammern s und s_1 die Länge der Saite c ungefähr im Verhältniss 1 zu 5 variiren, wodurch eine Aenderung der Schwingungszahl des Systems um etwas mehr als eine Octave herbeigeführt wird. Grössere Aenderungen können ferner durch Vermehrung bez. Verminderung des Trägheitsmomentes des schwingenden Systems vorgenommen werden [1]), sodass man mit Hülfe eines einzigen Systems leicht ein Gebiet von zwei Octaven beherrscht. Beabsichtigt man, noch grössere Variationen des Eigentons vorzunehmen, so ist man genöthigt ein anderes System einzusetzen, welches an einer stärkeren bez. schwächeren Saite befestigt ist, je nachdem man grössere oder geringere Frequenzen wünscht. Bei der Construction des Elementes ist darauf Rücksicht genommen, dass ein solcher Austausch ohne Mühe innerhalb weniger Minuten auch von einem ungeübten Beobachter vorgenommen werden kann. Kleinere Aenderungen in der Schwingungsdauer werden am besten durch Nähern und Entfernen der

1) Zur Vermehrung des Trägheitsmomentes wurden kurze Stückchen von Messing- oder Aluminiumdraht durch ein unterhalb des Spiegels befindliches kleines Loch des Metallstreifens k bis zu ihrer Mitte hindurchgeschoben und mit etwas hartem Kitt befestigt. Es ist hierbei auf die Güte der Befestigung Werth zu legen, da unsichere Verbindungen jeder Art die Dämpfung der Schwingungen wesentlich vermehren und die Empfindlichkeit des Instrumentes dadurch verringern.

Telephonmagnete m und m_1 d. h. durch Drehen der Schrauben q und q_1 bewirkt. Wie bei dem Wien'schen optischen Telephon ist auch hier die Dämpfung der Schwingungen wesentlich von der Stärke des magnetischen Feldes abhängig, auch werden durch die Bewegung der Magnete Veränderungen in der Richtkraft des Systems herbeigeführt, sodass man auf diesem Wege leicht Stimmungsänderungen im Betrage von 15 Proc. auf- und abwärts erreichen kann.

Es ist hierbei wichtig, zu erwähnen, dass die Stromempfindlichkeit des Instrumentes durch solches Nähern und Entfernen der Telephonmagnete, sofern es sich nur um einige Milimeter handelt, sehr wenig beeinflusst wird. Der Grund dieses merkwürdigen Verhaltens ist darin zu suchen, dass mit zunehmender Entfernung der Electromagnetpole von dem schwingenden System zwar die magnetische Kraft geringer wird, gleichzeitig aber auch die (vorwiegend magnetische) Dämpfung der Schwingungen abnimmt. Es werden hierdurch die Bedingungen zu einer vollkommenen Resonanz gegeben, sodass sich eine grössere Zahl von Schwingungen bis zum Eintritt der maximalen Elongation des Spiegels addirt. Die beiden genannten Wirkungen gehen in entgegengesetzter Richtung und zwar überwiegt bei den von mir untersuchten Instrumenten der Einfluss der verminderten Dämpfung denjenigen der verringerten magnetischen Kraft um ein Geringes, sodass innerhalb gewisser Grenzen mit wachsender Entfernung der Magnetpole die Empfindlichkeit des Instrumentes langsam zunimmt. So beobachtete ich bei Vermehrung dieser Entfernung von 3 mm auf 8 mm eine Steigerung der Empfindlichkeit um ca. 10 Proc.; doch gelten diese Zahlen nur für das von mir benutzte Exemplar, da der Grad der Magnetisirung und das Material der Telephonmagnete hierbei von wesentlichem Einfluss ist. Es ist jedoch nicht rathsam, die Pole der Electromagnete um mehr als etwa 6 mm von dem schwingenden System zu entfernen, da naturgemäss der Einfluss sehr kleiner Verstimmungen sowohl in dem Instrument selbst, als auch in der Stromquelle bei geringerer Dämpfung stärker hervortritt; auch arbeitet das Instrument dann merklich träger, d. h. braucht mehr Zeit bis zur Vollendung des Ausschlages. Für die meisten Zwecke scheint mir eine Ent-

fernung zwischen den Magnetpolen und dem System von 3—4 mm am vortheilhaftesten. Das Instrument ist dann für Wechselströme von der Periode seines Eigentons etwa 40mal empfindlicher als für constanten Strom und vollendet seine Ausschläge in weniger als einer halben Secunde. Durch Vergrösserung der Entfernung auf etwa 2 cm kann man leicht für den Resonanzton die 250—300fache Empfindlichkeit erreichen wie für den constanten Strom; das Instrument gebraucht dann aber ungefähr 3 Secunden, bis der maximale Ausschlag erreicht ist und es machen sich die oben genannten störenden Einflüsse leicht bemerkbar.

Die Herstellung der Resonanz zwischen Instrument und Stromquelle ist praktisch leicht durchführbar und stellt an das musikalische Gehör des Beobachters keinerlei Anforderungen. Am einfachsten gestaltet sich die Operation, wenn man über die Periode des zu messenden Wechselstromes innerhalb weiterer Grenzen frei verfügen kann; ein Fall, der in der experimentellen Praxis häufig vorkommt. Ich nehme an, dass zur Erzeugung der Wechselströme ein Kohlrausch'schen Inductorium und ein Wien'scher Saitenunterbrecher[1]) benutzt wird. Man verfährt am besten so, dass man den Unterbrecher in Thätigkeit setzt und das Instrument in dessen unmittelbarer Nähe aufstellt. Er wird dann durch den periodisch schwankenden Magnetismus des Electromagneten, welcher zur Erregung der Saite in dem Wien'schen Unterbrecher dient, auf das schwingende System des Instrumentes eine intermittirende ablenkende Kraft ausgeübt, welche, sobald die gewünschte Schwingungsgleichheit zwischen Instrument und Stromunterbrecher erreicht ist, sehr energische Torsionsschwingungen des Systems hervorbringt. Um Resonanz zu erhalten, genügt es daher, während man irgend einen hellen Punkt im Raum, etwa das Glanzlicht des eigenen Augapfels, in dem Spiegel des Instrumentes mit blossem Auge betrachtet, die Schwingungszahl des Unterbrechers durch Veränderung der

1) Eine Beschreibung dieses vortrefflichen Instrumentes hat Hr. Wien Wied. Ann. 44. p. 680. 1891 gegeben. Das von mir benutzte Exemplar enthielt statt der Quecksilbercontacte solche von Silber und Platin und functionirte bei Verwendung eines Condensators von einem Mikrofarad im Nebenschluss des zum Antrieb des Unterbrechers dienenden Accumulators tadellos.

Länge oder Spannung der Saite continuirlich zu variiren und hiermit so lange fortzufahren, bis der beobachtete Lichtpunkt zu einer hellen Linie von maximaler Länge ausgezogen erscheint.

Ist andererseits die Periode des Wechselstroms gegeben, so dass der Eigenton des Instrumentes hiernach regulirt werden muss, so führt der folgende Weg am schnellsten und sichersten zum Ziel. Man bringt wieder das Instrument in die Nähe des Unterbrechermagneten und beobachtet das Spiegelbild des hellen Punktes, während der Unterbrecher arbeitet. Die Stellung der Klammern s und s_1 wird so gewählt, dass die Länge der Saite möglichst gross ist, ferner sind die Magnete m und m_1 so weit als möglich dem System genähert. Man beginnt nun damit, den Eigenton des Instrumentes dadurch continuirlich zu erhöhen, dass man die Magnetpole durch Drehung der Schrauben q und q_1 von dem System allmählich entfernt. Ist man bis zu einem Abstand von etwa 10 mm gelangt, so verkürzt man die Saite durch Verstellung der Metallklammern s und s um ca. $^1/_3$ ihrer bisherigen Länge und beginnt die Operation von Neuem, bis man an dem Auftreten der Lichtlinie das Vorhandensein der Resonanz erkennt. Schliesslich kann man noch, falls man bei einem bestimmten Dämpfungsgrad der Schwingungen zu arbeiten wünscht, Veränderungen in dem Abstand der Telophonmagnete vornehmen und durch gleichwerthige Variationen in der Saitenlänge compensiren. Auch diese Art der Einstellung erfordert kaum mehr als 5 Minuten, und kann, wenn der Beobachter mit musikalischem Gehör begabt ist, noch erheblich schneller ausgeführt werden.

Beobachtungsmethode und Empfindlichkeit.

Die Ablesung der Ausschläge geschieht am besten in der von Hrn. Wien angegebenen Weise, indem man einen Lichtspalt in dem Spiegel des Instrumentes mit Hülfe eines Fernrohres beobachtet, welches mit Ocularthеilung versehen ist. Unter dem Einfluss des zu messenden Wechselstromes verwandelt sich dann das leuchtende Spaltbild infolge der Schwingungen des kleinen Spiegels in ein helles Rechteck, dessen Breite der Amplitude der Schwingungen proportional ist. Befindet sich das Ablesefernrohr in unmittelbarer Nähe des Spiegels, so ist die beobachtete Grösse des Ausschlages in

Theilen der Ocularskala von der Entfernung des Lichtspaltes nahezu unabhängig und ceteris paribus fast ausschliesslich durch die Vergrösserung des Fernrohres bedingt. Für die *Genauigkeit* der Ablesungen ist es jedoch vortheilhaft, bei möglichst grossem Abstand zwischen Spiegel und Spalt zu arbeiten, da bei grösserer Entfernung das Spaltbild unter Voraussetzung eines tadellosen Spiegels schmäler und schärfer erscheint.

Da das Instrument durch mechanische Erschütterungen und magnetische Störungen äusserst wenig beeinflusst wird, besitzt es eine vortreffliche Ruhelage, und es braucht bei der Benutzung desselben auf besondere Stabilität des Aufstellungsortes nicht gesehen zu werden. Auch wird es im Gegensatz zu dem optischen Telephon durch Schallschwingungen nicht merklich erschüttert, selbst wenn diese die Periode seines Eigentones besitzen. Hingegen muss man bei der Aufstellung des Instrumentes darauf Rücksicht nehmen, dass es in angemessener Entfernung von dem Elektromagneten des Saitenunterbrechers seinen Standort erhält, weil es sonst, infolge der direkten magnetischen Einwirkung, niemals ein scharfes Spaltbild liefert, selbst wenn kein Strom seine Rollen durchfliesst. Meiner Erfahrung nach ist eine Entfernung von 4 m zwischen Instrument und Unterbrecher zur Beseitigung der genannten Störung vollkommen ausreichend. Auch kann man unter Anwendung eines eisernen Schutzringes, welcher den Elektromagneten des Unterbrechers umgiebt, sowie durch geeignetes Drehen und Neigen desselben die nothwendige Entfernung auf 1 bis 2 m herabdrücken.[1])

Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit des Instrumentes sowie des Genauigkeitsgrades der Messungen ist die folgende

---

1) Auch das Wien'sche optische Telephon wird durch directe magnetische Einwirkung des Saitenunterbrechers auf die Membran merklich beeinflusst. Ich glaubte zuerst, dass die beobachteten Störungen lediglich akustischen Ursprungs seien und wählte daher den Aufstellungsort für den Saitenunterbrecher ausserhalb des Fensters in etwa 1,3 m Entfernung von dem Telephon. Es zeigte sich jedoch, dass hierdurch die Störungen nicht beseitigt waren, obwohl der Ton der Unterbrechersaite nicht mehr im Zimmer gehört werden konnte. Dagegen verschwanden die Störungen vollständig, als der Unterbrecher innerhalb des Arbeitszimmers, jedoch 4 mm Entfernung von dem Telephon aufgestellt wurde, während nunmehr der Ton der Saite wieder deutlich vernehmbar war.

Tabelle geeignet, welche eine Versuchsreihe mit unterbrochenem Gleichstrom enthält. In den Stromkreis eines Acumulators wurde ein Rheostat von 10000 Ω, ein geaichtes Galvanometer und ein Wien'scher Saitenunterbrecher eingeschaltet; letzterer wurde durch einen Hülfsstrom betrieben. Durch Abschalten von zwei benachbarten Contaktstöpseln des Rheostaten wurde ein zweiter Stromkreis gebildet, in welchem sich das Instrument und ein Ballastwiderstand von 840 Ohm befand. Man erhielt auf diesem Wege einen sehr schwachen periodisch unterbrochenen Gleichstrom von genau berechenbarer mittlerer Intensität. Der Versuch wurde durch Variation der Vorschaltwiderstände an dem Rheostaten mit verschiedener Stromstärke wiederholt. Die Tabelle gibt die Resultate dieser Messungen und zwar bedeutet i die mittlere Stärke des die Rollen des Instrumentes durchfliessenden Stromes in Mikroampère, α den beobachteten Ausschlag in Theilen der Ocularskala, R das Verhältnis α/i, d. h. den Ausschlag, welcher einem Milliontel Ampère entspricht; α_1 endlich ist der Aufschlag, welcher sich unter der Annahme $R = 8{,}60$ für die betreffende Stromstärke berechnet.

Die 4 Rollen des Instrumentes waren während des Versuches hinter einander geschaltet und hatten einen Widerstand von je 40, also zusammen 160 Ohm. Der zur Messung dienende Strom wurde ca. 100 Mal in der Secunde unterbrochen. Es bedarf ferner der Erwähnung, dass das von mir benutzte Fernrohr eine 25fache Vergrösserung hatte, und die Theile der Ocularscala dem Auge wie Millimeter in der deutlichen Sehweite erschienen.

i	α	$R = \frac{\alpha}{i}$	α_1
0,1	0,90	9,0	0,9
0,2	1,8	9.0	1,7
0,5	4,3	8.6	4,3
1,0	8,7	8,7	8,6
1,5	12,9	8,60	12,9
2,0	17,2	8,60	17,2
2,5	21,5	8,60	21,5
3,0	25,9	8,63	25,8
3,5	30,1	8,60	30,1
4,0	34,5	8.62	34,4
4,5	38,6	8,58	38,7

Aus der Uebereinstimmung der Werthe für α und α_1, welche in keinem Falle um mehr als 0,1 partes differiren, erkennt man, dass die Ausschläge des Instrumentes den mittleren Stromintensitäten proportional und etwa auf ein Hundertmilliontel Ampère genau sind. Was die absolute Grösse der erreichten Empfindlichkeit anlangt, so ist diese etwas höher, als sich aus der vorstehenden Tabelle ergiebt, da das Instrument nur auf reine Sinusschwingungen reagirt, mithin nur das erste Glied der Fourier'schen Reihe, welche den zeitlichen Verlauf des verwendeten Stromes darstellt, zur Wirkung gelangt. Für reine Sinusschwingungen von der Periode seines Eigentones würde das Instrument angenähert $\pi/2$mal empfindlicher sein, wodurch die Constante R also den Werth 13,5 annimmt.[1])

Es ist ferner zu bemerken, dass man, wie bei dem optischen Telephon, ein Unscharfwerden des Spaltbildes bereits bemerkt, wenn die Verbreiterung desselben noch weit unterhalb der Messungsgrenze liegt, so dass man das Vorhandensein von Strömen in der Ordnung 3.10^{-9} Amp. unter günstigen Umständen noch wahrnimmt, ein Vortheil, der sich besonders bei Nullmethoden geltend macht.

Aus den mitgetheilten Zahlen ist ersichtlich, dass das Instrument trotz seines erheblich kleinen Widerstandes (160 gegen 400 Ohm) das optische Telephon um das drei- bis vierfache an Empfindlichkeit übertrifft.[2]) Die Constanz des Nullpunktes und Sicherheit der Einstellungen ist nach meinen Erfahrungen bei beiden Instrumenten die gleiche. Die Empfindlichkeit der anderen Wechselstromapparate erreicht, wie

1) Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Dauer der Stromöffnung und Stromschliessung genau gleich ist, und ferner, dass der Strom beim Schliessen mit seiner vollen Stärke einsetzt und beim Unterbrechen momentan verschwindet. Infolge der Selbstinduction der vom Strom durchflossenen Leiter ist diese Voraussetzung jedenfalls nicht streng erfüllt und der Factor $\pi/2$ kann daher nur als Schätzung gelten.

2) Herr Wien gibt als Empfindlichkeit seines Instrumentes $3{,}10^{-7}$ Amp. für einen Scalentheil; die Constante R würde mithin den Werth 3,3 annehmen. Es ist dies in guter Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen, welche für das mir zur Verfügung stehende Exemplar bei Benutzung des erwähnten 25fach vergrössernden Fernrohres die Grösse der Constanten $R = 3{,}5$ ergaben.

bereits zu Anfang hervorgehoben wurde, bei weitem nicht diejenige des optischen Telephons. Hingegen hat Lord Rayleigh neuerdings den Nachweis geliefert, dass das in der Technik gebrauchte Hörtelephon in den hohen Tonlagen eine Empfindlichkeit besitzt, welche mit derjenigen des optischen Telephons und selbst des vorstehend beschriebenen Vibrationsgalvanometers vergleichbar wird.[1]) Nach Lord Rayleigh würde ein Telephon von ca. 70 Ohm Widerstand durch einen Sinusstrom von 640 Stromwechseln in der Secunde und nur 4,4 Hundertmilliontel Ampère mittlerer Intensität noch genügend erregt werden, um einen Ton zu liefern, welchen ein Beobachter ohne grosse Anstrengung an einem ruhigen Orte hören und nach wenigen Secunden hinsichtlich seiner Tonhöhe erkennen kann. Diesem Strom würde in dem Wien'schen Instrument ein Ausschlag von 0,15 mm, in dem Vibrationsgalvanometer von 0,59 mm entsprechen, unter der Voraussetzung, dass sich die Empfindlichkeit beider Instrumente mit der Tonhöhe nicht ändert. Ein Vergleich der Reizschwellen zwischen dem optischen Telephon und Vibrationsgalvanometer einerseits, dem Hörtelephon andererseits, ist hiernach noch nicht ohne weiteres möglich. Doch gibt es mehrere Umstände, welche der praktischen Ausnutzung der genannten hohen Telephonempfindlichkeit ausserordentlich hinderlich sind und dieselbe meist illusorisch machen. Einmal ist der scheinbare Widerstand des Telephons bei 600 bis 700 Stromwechseln in der Secunde bereits sehr gestiegen, oft mehr als verzehnfacht; zweitens aber ist es sehr viel schwieriger, Wechselströme von einigermassen beträchtlicher Stärke und constanter Periode bei hoher Frequenz zu erhalten, als bei geringer, da die Unterbrecher im letzteren Falle viel regelmässiger functioniren. Für Wechselströme von geringer Frequenz ist jedoch das von Lord Rayleigh untersuchte Telephon, welches als Typus der im Gebrauch befindlichen Formen betrachtet werden darf, bedeutend unempfindlicher, so dass es z. B. für Ströme, welche 128mal in der Secunde ihre Richtung ändern, zur Erreichung des gleichen Toneffectes eine angenähert 700mal grössere Stromintensität erfordert.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 38. p. 285. 1894.

Ich möchte schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass sich das in dem Vorstehenden beschriebene Instrument innerhalb gewisser Grenzen auch zur Messung constanter Ströme sehr wohl eignet. Bei Anwendung einer Torsionssaite von 0,2 mm Dicke und 10 cm Länge, welche zu den Wechselstrommessungen meist benutzt wurde, erhielt ich für einen Strom von 10^{-5} Amp. bei 2 m Scalenabstand nach der Poggendorf'schen Methode einen (einseitigen) Ausschlag von ca. 1,5 mm. Ströme in der Ordnung $2{,}10^{-7}$ Amp. waren beim Commutiren noch mit Sicherheit erkennbar; auch erwiesen sich die Ausschläge den Stromintensitäten proportional. Der Ausschlag selbst vollzieht sich in so kurzer Zeit, dass man selbst bei Elongationen von einigen Centimetern ohne besondere Aufmerksamkeit die Bewegung der Scala im Fernrohr nicht wahrnimmt.

Durch Anwendung dünnerer Stahlsaiten kann man infolge der Verringerung der Richtkraft des Systems die Empfindlichkeit des Instrumentes für constanten Strom noch erheblich steigern. Es empfiehlt sich dann, das System selbst permanent zu magnetisiren und statt der äusseren Wolframstahlmagnete weiche Eisenstücke oder Messingbügel zu verwenden, weil man in diesem Falle die Rollen dem Magnetsystem viel näher bringen kann, ohne dass es Gefahr läuft, in einen Zustand labilen Gleichgewichtes zu gerathen und an einen Electromagnetpol herangezogen zu werden. Durch Erfüllung dieser Vorschriften habe ich die Empfindlichkeit für constanten Strom leicht auf das zehnfache steigern können, doch geschah dies leider etwas auf Kosten der tadellosen Stabilität, und auch die Unabhängigkeit gegen magnetische Störungen erwies sich als nicht mehr ebenso vollkommen. Man wird sich daher für dieses Empfindlichkeitsbereich in den meisten Fällen vortheilhafter eines gewöhnlichen Spiegelgalvanometers bedienen oder des Vibrationsgalvanometers in der zuerst beschriebenen Form, indem man zugleich den zur Messung dienenden Strom mit Hülfe eines gleichmässig arbeitenden Interruptors periodisch unterbricht, der auf den Eigenton des Instrumentes abgestimmt ist.

Berlin, Physikal. Inst. der Universit. Juli 1895.

4. *Ueber die Bewegung der Electricität in Lösungen und Metallen; von R. Reiff.*

In einer Arbeit im 55. Bande dieser Annalen[1]) habe ich aus der v. Helmholtz'schen[2]) Behandlung der Dispersion auch die allgemeineren Gleichungen für die Bewegung der Electricität in Dielectricis, die aus mehreren Molecülgattungen bestehen, abgeleitet. Es liegt nun nahe, diese Art der Behandlungsweise auszudehnen auf den Fall, dass einzelne dieser Molecülgattungen sich der Electricität gegenüber leitend verhalten und so die allgemeinen Gleichungen für die Bewegung der Ionen in Lösungen aufzustellen. Dabei ist aber dann zunächst die Frage zu behandeln, wodurch sich die electrolytisch dissociirten Molecüle vor nicht zerfallenen auszeichnen. Es wird sich zeigen, dass wir für dieselbe die Dielectricitätsconstante unendlich gross annehmen müssen. Hat man dann so einen für die Theorie der Electrolyse genügenden Satz von Gleichungen erhalten, so kommt man in Versuchung, die gewonnenen Resultate auch auf die Bewegung der Electricität in Leitern auszudehnen und man gelangt so zu einer Theorie der metallischen Leitung, welche mit derjenigen der electrolytischen in den wesentlichsten Theilen übereinstimmt. Es ist Geschmackssache, ob man diese Theorie gelten lassen will, da wohl schwerlich der experimentelle Beweis für dieselbe erbracht werden kann. Aber es ist immerhin der Mühe werth, die letzten Consequenzen aus den Gleichungen zu ziehen.

§ 1. Die Bedingung für die Dissociation der Dielectrica.

Nach der Theorie, welche v. Helmholtz für die Bewegung der Electricität in einem bipolaren Dielectricum gegeben hat, rührt der electrische Polarisationsstrom im Dielectricum her von der relativen Bewegung der Atome gegen den Schwerpunkt

1) R. Reiff, Wied. Ann. **55.** p. 82. 1895.
2) v. Helmholtz, Wied. Ann **48.** p. 389. 1893.

der Molecüle. Ist α die Geschwindigkeit der Atome des Molecüls, so ist der Polarisationsstrom bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \alpha\sigma, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{x}$ die x-Componente der Polarisation des Molecüls, σ die absolute Dichte der wahren Electricität ist. $\sigma/2$ ist die Raumdichte der positiven Electricität, $-\sigma/2$ die Raumdichte der negativen Electricität. Die positiv geladenen Atome haben die Geschwindigkeit α, die negativ geladenen die Geschwindigkeit $-\alpha$, es geht also die Menge

$$\frac{\sigma}{2}\alpha + \frac{\sigma}{2}\alpha = \sigma\alpha$$

durch die Flächeneinheit. Integrirt man die Gleichung (1), so erhält man bei constantem σ

$$\mathfrak{x} = \sigma\xi, \tag{2}$$

wenn wir mit ξ die Verschiebung des Atoms aus der Ruhelage bezeichnen. Bezeichnet man weiter mit $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die Componenten der electrischen Polarisation des Aethers, so erhält man im Gleichgewichtszustand

$$\mathfrak{X} = \frac{1}{\varkappa - 1}\mathfrak{x} = \frac{\sigma\xi}{\varkappa - 1} \text{ etc.}, \tag{3}$$

wo $\varkappa$ die Dielectricitätsconstante bedeutet.

Aus dieser Gleichung folgt, dass bei gegebener Dichtigkeit σ eine gegebene electrische Kraft eine um so grössere Verschiebung der Atome aus der Gleichgewichtslage hervorbringt, je grösser die Dielectricitätsconstante ist. Wird $\varkappa = \infty$ oder sehr gross, so entspricht also einer unendlich kleinen Kraft eine endliche Vergrösserung des Atomabstandes oder eine unendlich kleine Kraft wird hinreichen, um „Dissociation" der Molecüle zu bewirken. Eine Molecülgattung also, für welche $\varkappa = \infty$ ist, müssen wir als electrolytisch dissociirt ansehen oder wenigstens als derart beschaffen, dass eine unendlich kleine äussere electrische Kraft hinreicht, um Dissociation herbeizuführen.

Da wir nun wissen, dass im Wasser die Electrolyte dissociirt sind, so müssen wir für diese die Dielectricitätsconstante unendlich gross annehmen. Es folgt daraus, dass

die Dielectricitätsconstante $\varkappa$ nicht allein von den Eigens
des Molecüls selbst abhängt, sondern wesentlich auch v
Eigenschaften der das Molecül umgebenden Molecülgatt

Die folgende Ueberlegung zeigt die Richtigkeit dies
merkung. Es sei r der Abstand der Atome eines bi
Molecüls, so sind zwischen diesen beiden Atomen Kräft
sam, welche herrühren theils von der Einwirkung der
der Atome aufeinander, theils von der Einwirkung
Ladungen aufeinander, theils auch von der Einwirku
Ladungen auf die Massen. Weiter aber wirken auf die
die umgebenden Molecüle ein. Diese Molecularwirku
proportional der Dichtigkeit der umgebenden Massenvertl
bez. proportional der wahren electrischen Dichtigkeit der
sie hängt weiter ab vom Atomabstand.

Bezeichnen wir mit $f(r)$ den ersten Theil, die Atom
mit $\varphi(r)\sigma$ den zweiten Theil, die Molecularkräfte, so
Falle des Gleichgewichtes, wenn keine äusseren Kräfte v

$$f(r) - \varphi(r)\sigma = 0. \tag{4}$$

Wirkt nun noch auf die Molecüle, deren Atome die
$\pm e$ tragen, eine äussere electrische Kraft X, also a
die Kraft eX, auf $-e$ die Kraft $-eX$, so wird der
abstand verändert und man hat den neuen Atomabsta
berechnen aus:

$$f(r_1) - \varphi(r_1)\sigma = 2eX. \tag{4a}$$

Ist X so beschaffen, dass r_1 wenig von r verschied
so können wir nach (4) und (4a) schreiben:

$$(f'(r) - \varphi'(r)\sigma)\,dr = 2eX. \tag{5}$$

Nach Gleichung (3) ist aber die Verschiebung der
aus ihrer Gleichgewichtslage bestimmt durch

$$X = \frac{4\pi\sigma\xi}{\varkappa - 1}.$$

2ξ ist aber die Vergrösserung des Molecularabstande
man erhält daher

$$f'(r) - \varphi'(r)\sigma = \frac{4\pi e\sigma}{\varkappa - 1} \tag{6}$$

und darnach

$$\frac{f'(r)}{4\pi e\sigma} - \frac{\varphi'(r)}{4\pi e} = \frac{1}{\varkappa - 1}, \tag{7}$$

oder kurz

$$\frac{B}{\sigma} - A = \frac{1}{\varkappa - 1}. \tag{8}$$

Diese Gleichung, welche also eine Beziehung zwischen Dichte und Dielectricitätsconstante darstellt, stimmt überein mit der Ketteler'schen[1]) Formel. (Die Clausius-Mossotti'sche Formel gibt für alle Körper $A/B = \frac{1}{3}$.)

Wir haben bisher angenommen, dass die Substanz nur eine Molecülgattung enthalte; befindet sich dagegen eine Molecülgattung (1) mit der Dichtigkeit σ_1 in einer Molecülgattung (2) mit der Dichtigkeit σ_2 und nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die äusseren Molecularkräfte, welche auf (1) wirken, nur von der Gattung (2) herrühren, dass also die Molecülgattung (1) sich in sehr verdünntem Zustande befinde, so folgt wie bei Gleichung (4) als Bedingung des Gleichgewichtes

$$f_1(r) - \varphi_2(r)\sigma_2 = 0, \tag{9}$$

also bei Einwirkung einer electrischen Kraft X

$$dr\left(f_1'(r) - \varphi_2'(r)\sigma_2\right) = 2eX, \tag{10}$$

und die Dielectricitätsconstante $\varkappa_{12}$ des Molecüls (1) im Lösungsmittel (2) ergiebt sich aus

$$f_1'(r) - \varphi_2'(r)\sigma_2 = \frac{4\pi e\sigma_1}{\varkappa_{12} - 1}, \tag{11}$$

wonach also wirklich die Dielectricitätsconstante $\varkappa_{12}$ abhängt von den Eigenschaften des Molecüls (2).

Aus (10) erkennt man, dass die Atome des Molecüls (1) um ein endliches aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden, wenn

$$f_1'(r) - \varphi_2'(r)\sigma_2 = 0; \tag{12}$$

man hat dann also

$$\frac{4\pi\sigma_1}{\varkappa_{12} - 1} = 0$$

zu setzen. Da σ_1 nicht 0, wenn auch sehr klein (bei grossen Verdünnungen) sein kann, so muss $\varkappa_{12} = \infty$ gesetzt werden.

Nehmen wir einmal an, man kenne die electrische Kraft, welche nothwendig ist, um ein Molecül zu dissociiren, oder besser, man kenne von der Substanz (1) die Dissociations-

1) Ketteler, Wied. Ann. **33.** p. 353. 1888.

arbeit D für die Electricitätsmenge Eins, so berechnet die Dissociationsarbeit eD aus Gleichung (4a):

$$(13) \qquad \int_r^P (f(r) - \varphi(r)\sigma)\, dr = 2e \int_r^P X dr = eD.$$

Man erhält so eine Gleichung zur Bestimmung v wo P der Dissociationsradius ist, d. h. derjenige Abs über den hinaus die Atome nicht voneinander entfernt w können, ohne dass das Molecül zerfällt. Setzt man d Werth in (12) ein, so erhält man

$$(14) \qquad f_1'(P) - \varphi_2'(P)\sigma_2 = 0 \text{ bez. } < 0$$

als Bedingung dafür, dass die Molecüle (1) im Lösungsmit zerfallen.

Könnten wir annehmen, dass die Grössen B und Gleichung (8) charakteristische Constanten der einzelnen Mo gattungen sind, so hätte man als Bedingung der Dissoc des Molecüls (1) im Lösungsmittel (2)

$$(15) \qquad B_1 - A_2\sigma_2 \leqq 0.$$

Kennt man den Gang der Dielectricitätsconstante für gr Temperaturintervalle, so kann man aus (8) die Constan und A berechnen und man würde also ein directes bekommen, um zu entscheiden, ob eine Substanz in Lösungsmittel dissociirt ist oder nicht. Unsere Betracht machen es aber unwahrscheinlich, dass innerhalb so Grenzen des Atomabstandes A und B als constant angeno werden dürfen. Einen Schluss aber können wir aus machen: für Gase, welche dem Mariotte-GayLussac Gesetze folgen, müssen wir die äusseren molecularen = 0 setzen. Solche können also, wenn sie als „Lö mittel" auftreten, nicht dissociirend wirken.

Somit haben wir in einer Lösung zweierlei Molec unterscheiden, solche, für die $\varkappa$ endlich ist, und solch die $\varkappa = \infty$ ist. Die ersten sind nicht dissociirt, die sind dissociirt.

In einem reinen Metalle, für das $\varkappa = \infty$ ist, müss also annehmen, dass alle Molecüle zerfallen sind, ode wenigstens die kleinste electrische Kraft hinreicht, um herbeizuführen.

Wir wollen nun zunächst die Consequenzen untersuchen, welche sich hieraus nach der Helmholtz'schen Betrachtungsweise ergeben.

Ist $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ wieder die Polarisation des Aethers, X, Y, Z die äussere electrische Kraft, so lauten die Gleichungen zwischen Polarisation der Molecüle und electrischer Kraft, wie ich sie l. c. p. 85 abgeleitet habe:

$$X = \frac{4\pi}{\varkappa - 1}\mathfrak{x} + m_1 \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + \varkappa_1 \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}. \tag{16}$$

wo $m_1 = \varrho/\sigma^2$ (ϱ die Massendichtigkeit, σ die electrische Dichtigkeit der Molecülvertheilung), $\varkappa_1$ eine Reibungsconstante ist.

Nach unserer Vorstellungsweise ist $\sigma\xi = \mathfrak{x}$, wo ξ die Verschiebung des Atoms ist.

Ist $X = \text{const.}$, so ergiebt die Gleichung (16)

$$\xi = \frac{\varkappa - 1}{4\pi\sigma} X$$

eine constante Verschiebung des Atoms aus seiner Ruhelage.

Setzen wir aber in (16) $\varkappa = \infty$, so folgt

$$X = \varkappa_1 \sigma \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + m_1 \sigma \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2},$$

also für $X = \text{const.}$ eine constante Geschwindigkeit des Ions.

Man erkennt daraus, dass sich die Molecülgattungen vollständig verschieden verhalten, je nachdem $\varkappa$ endlich oder unendlich ist.

Man erkennt aber auch weiter, dass man hieraus auf die gebräuchliche Theorie der Ionenbewegung kommen muss; und wir gehen jetzt dazu über, die allgemeinen Gleichungen eines aus einer gewissen Anzahl von Molecülgattungen bestehenden Systems abzuleiten, unter der weiteren Voraussetzung, dass nicht bloss electrische, sondern auch materielle Kräfte wirksam sind.

§ 2. Die allgemeinen Gleichungen.

Die allgemeinen Gleichungen der Bewegung erhält man nach v. Helmholtz aus der Variation des folgenden Ausdruckes:

$$\delta \int_0^t (\Phi_e + \Phi_m + \Phi_q + R)\, d\tau,$$

wo

$$\Phi_e = \iiint d\tau \left(\frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon} + \sum \frac{\mathfrak{x}_l^2 + \mathfrak{y}_l^2 + \mathfrak{z}_l^2}{2\vartheta_l} \right),$$

$$\Phi_m = \iiint \frac{d\tau}{2\mu} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial x} \right)^2 \right\},$$

$$\Phi_q = \iiint d\tau \left\{ \mathfrak{U} \left(\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \sum \frac{\partial \mathfrak{x}_l}{\partial t} \right) + \mathfrak{B} \left(\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} + \sum \frac{\partial \mathfrak{y}_l}{\partial t} \right) + \mathfrak{W} \left(\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} + \sum \frac{\partial \mathfrak{z}_l}{\partial t} \right) \right\},$$

$$R = - \iiint d\tau \left(\Sigma m_l' \left(\frac{\partial \mathfrak{x}_l}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{y}_l}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_l}{\partial t} \right) \right) + \iiint \Sigma \varkappa_l' \left(\mathfrak{x}_l \frac{\partial \mathfrak{x}_l}{\partial t} + \mathfrak{y}_l \frac{\partial \mathfrak{y}_l}{\partial t} + \mathfrak{z}_l \frac{\partial \mathfrak{z}_l}{\partial t} \right) d\tau.$$

Wirken ausser den electrischen Kräften noch materielle Kräfte, deren Componenten Ξ_l, Y_l, Z_l sind, so ist die Arbeit T dieser Kräfte

$$T = \int\int\int \varrho (\Xi \xi + Y \eta + Z \zeta)\, d\tau,$$

oder wenn man ξ, η, ζ durch $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ ersetzt,

$$T = \iiint \frac{\varrho}{\sigma} (\Xi \mathfrak{x} + Y \mathfrak{y} + Z \mathfrak{z})\, d\tau,$$

wenn wir annehmen, dass in $\sigma \alpha = \partial \mathfrak{x} / \partial t$, σ als unabhängig von der Zeit angesehen werden kann.

In diesen Gleichungen sind

$\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die Componenten der electrischen Polarisation des Aethers;

$\mathfrak{x}_l$, $\mathfrak{y}_l$, $\mathfrak{z}_l$ die Componenten der electrischen Polarisation der Molecülgattung l;

$\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ die Componenten des Vectorpotentials.

Weiter ist $m' = \varrho_l / \sigma_l$, wo ϱ_l die Massendichtigkeit, σ_l die electrische Dichtigkeit der Molecülgattung l ist.

Sind ferner $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die Componenten der magnetischen Polarisation, welche wir für alle im Raumelement $d\tau$ vorhandenen Molecüle als dieselbe annehmen, so erhält man aus der Variation des Integrals

$$\delta \int_{t_0}^{t} \Phi_e + \Phi_m + \Phi_q + R - T) \, dt = 0$$

folgenden Satz von Gleichungen:

(a) $$\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} = \frac{\xi_l}{\vartheta_l} + \varkappa_l' \frac{\partial \xi_l}{\partial t} + m_l' \frac{\partial^2 \xi_l}{\partial t^2} - \frac{\varrho_l}{\sigma_l} \Xi_l \text{ etc.},$$

(b) (17) $$A \frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{X} + \Sigma \xi_l) = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mathfrak{M}}{\mu} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\mathfrak{N}}{\mu} \text{ etc.},$$

(c) $$A \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon} \right) \text{ etc.}$$

Dabei sind also Ξ_l die auf die Masseneinheit der Molecülgattung l wirkenden materiellen Kräfte, welche theils von den mechanischen Verbindungen im Innern des Systems, theils von äusseren Kräften herrühren können.

Setzt man $(d\xi/dt) = \alpha\sigma$ und nimmt wieder an, dass σ als unabhängig von der Zeit angesehen werden kann, so folgt aus Gleichung (a)

(18) $$\varrho_l \frac{d^2 \xi_l}{dt^2} = \sigma_l \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} + \varrho_l \Xi_l - \frac{\sigma_l^2 \xi_l}{\vartheta_l} - \varkappa_l' \sigma_l \frac{d \xi_l}{dt}$$

die Gleichung für die Bewegung der Molecülgattung (l).

Die inneren Kräfte

$$+ \frac{\sigma_l^2 \xi_l}{\vartheta_l} + \varkappa_l' \sigma_l \frac{d \xi_l}{dt},$$

welche sich der Bewegung widersetzen, sind: 1. eine elastiische Kraft $\sigma_l^2 \xi_l / \vartheta_l$, 2. eine reibende Kraft $\varkappa_l' \sigma_l (\partial \xi_l / \partial t)$. Dabei ist $\varepsilon / \vartheta_l = 1/\varkappa_l - 1$, wenn $\varkappa_l$ die Dielectricitätsconstante der Molecülgattung l ist. Für Molecüle, welche dissociirt sind, ist $(\varepsilon/\vartheta_l) = 0$ zu setzen. Die Bewegungsgleichung wird dann

(19) $$\varrho \frac{d \alpha_l}{dt} = \sigma_l \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} + \varrho_l \Xi_l - \varkappa_l' \sigma_l^2 \alpha_l.$$

Setzen wir die materiellen Kräfte $= 0$ und nehmen an, dass die Bewegung stationär geworden sei, so folgt

$$\varkappa_l' \sigma_l^2 \alpha_l = \sigma_l \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon},$$

und da $\sigma_l \alpha_l$ die Electricitätsmenge ist, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit geht, so ist also

(20) $$\sigma_l \alpha_l = u_l$$

zu setzen gleich dem electrischen Strom, der in der Molecülgattung l von der electrischen Kraft $\mathfrak{X}/\varepsilon$ erzeugt wird; man sieht also, wenn man setzt

(21) $$\varkappa_l' = R_l,$$

dass man dann erhält

(22) $$R_l u_l = \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}$$

die Gleichung des Ohm'schen Gesetzes.

Dadurch werden also für ein dissociirtes Molecül, das wir nun zum Unterschied von den nicht dissociirten mit q bezeichnen wollen, die Gleichung (19)

(23) $$\frac{d\alpha_q}{dt} = \sigma_q \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} - R_q \sigma_q \alpha_q + \varrho_q \Xi,$$

wo zunächst die sämmtlichen Grössen in electrostatischem Maasse ausgedrückt sind.

Wegen (20) kann man auch schreiben:

(24) $$\frac{\varrho_q}{\sigma_q}\frac{du_q}{dt} = \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} - R_q u_q + \frac{\varrho_q}{\sigma_q}\Xi_q,$$

sodass also der ganze Satz (17) nun zu folgendem wird, wenn darin die dissociirten Molecüle mit dem Index q, die nicht dissociirten mit dem Index l bezeichnet werden.

(25a) $$\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} = \frac{\xi_l}{\vartheta_l} + \varkappa_l' \frac{\partial \xi_l}{\partial t} + m_l \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - \frac{\varrho_l}{\sigma_l}\Xi_l,$$

(25b) $$\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} = \frac{\varrho_q}{\sigma_q}\frac{du_q}{dt} + R_q u_q - \frac{\varrho_q}{\sigma_q}\Xi_q,$$

(25c) $$A\left(\frac{\partial \mathfrak{X}}{dt} + \sum \frac{d\xi_l}{dt} + \sum u_q\right) = \frac{\partial \frac{\mathfrak{M}}{\mu}}{\partial z} - \frac{\partial \frac{\mathfrak{N}}{\mu}}{\partial y},$$

(25d) $$A\frac{d\mathfrak{L}}{dt} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right).$$

Diese Gleichungen dienen also zur Berechnung der Electricitätsbewegung in Gemischen. Sie sind aber wie schon die Gleichungen (17) unter der Voraussetzung abgeleitet, dass die Geschwindigkeiten α, β, γ sehr klein sind[1]) und dass in

$$\frac{d\sigma\alpha}{dt} = \frac{d\sigma}{dt}\alpha + \sigma\frac{d\alpha}{dt}$$

das erste Glied vernachlässigt werden kann, sodass die Aenderung von σ mit der Zeit verhältnissmässig klein ist.

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 393. 1892.

§ 3. Die Bewegung in Electrolyten.

Um die Anwendung der Gleichungen (23), (24) und (25) zu zeigen, möge es erlaubt sein, schon bekannte Dinge abzuleiten.

Es wurde in ein Lösungsmittel (3) eine Substanz gebracht, welche daselbst in ihre Ionen zerfällt. Wir bezeichnen mit (1) die positiven Ionen, mit (2) die negativen Ionen, dann ist, wenn $\sigma_1 = \sigma$ die Dichtigkeit der Electricität für die $+$Ionen ist, $\sigma_2 = -\sigma$ die Dichtigkeit der $-$Ionen. Weiter nehmen wir an, dass die Flüssigkeit unter dem constanten Potentialgefälle X stehe, dass zunächst keine materielle Kräfte wirken, sowie dass stationärer Zustand eingetreten sei.

Dann sind die Geschwindigkeiten α_1 und α_2 der Ionen bez. die Ströme u_1 und u_2 bestimmt durch die Gleichungen:

$$(26) \qquad \begin{cases} X = R_1 u_1, & X = R_2 u_2, \\ X = R_1 \sigma_1 \alpha_1, & X = R_2 \sigma_2 \alpha_2. \end{cases}$$

Da $\sigma_2 = -\sigma$, so folgt daraus, dass α_2 ebenfalls negativ ist. Die $-$Ionen wandern also in der entgegengesetzten Richtung und der Gesammtstrom $u_1 + u_2$ berechnet sich also aus der Gleichung

$$(27) \qquad \sigma_1 \alpha_1 + \sigma_2 \alpha_2 = X\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

Nun ist $\sigma_1 = (v \varrho_1 / p_1) E$, wo v die Valenzzahl der Ionen, ϱ_1 ihre Massendichtigkeit, p_1 ihr Atomgewicht, E die Menge Electricität im g H_2 ist; in einem Grammmolecül sind also

$$v E \text{ Electricitätseinheiten.}$$

Ist die Concentration c, d. h. sind c g-Mol. Ionen in 1 l enthalten, so ist

$$(28) \qquad \sigma = \frac{c}{1000} \cdot v E.$$

Es seien aber von den c g-Mol. nur cx dissociirt, dann ist

$$\sigma = \sigma_1 = -\sigma_2 = \frac{cx}{1000} \cdot v E,$$

und man erhält also aus (26)

$$(29) \qquad \begin{cases} \alpha_1 = \frac{1000}{v E} \cdot X \cdot \frac{1}{cx R_1}, \\ -\alpha_2 = \frac{1000}{v E} \cdot X \cdot \frac{1}{cx R_2}. \end{cases}$$

Man nimmt nun an, dass für verdünnte Lösungen die Geschwindigkeiten α_1 und α_2 unabhängig sind von der Concentration der Ionen in der Lösung, dass also $1/c\,x\,R_1$ und $1/c\,x\,R_2$ Constante seien; setzt man diese Constanten $= \lambda_{1\infty}$ bez. $\lambda_{2\infty}$ und heisst wie gebräuchlich $1/c\,R_1$, $1/c\,R_2$ das moleculare Leitvermögen λ_1, λ_2 bei der Concentration c, so folgt

$$x = \frac{\lambda_1}{\lambda_{1\infty}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_{2\infty}} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_{1\infty} + \lambda_{2\infty}}.$$

Setzen wir für $X = 1$, $\alpha_1 = u$, $-\alpha_2 = v$, wo also u und v die Ionengeschwindigkeiten beim Potentialgefälle Eins sind, so ergiebt sich

$$(30) \qquad \begin{cases} u = \dfrac{1000}{v\,E} \cdot \lambda_{1\infty} = \dfrac{1}{\sigma_1 R_1}, \\ v = \dfrac{1000}{v\,E} \cdot \lambda_{2\infty} = \dfrac{1}{\sigma_2 R_2}. \end{cases}$$

Im Dielectricum, d. h. im Lösungsmittel ist

$$\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} = \frac{\xi_3}{\vartheta_3} = \frac{\sigma_3 \xi_3}{\vartheta_3};$$

das Dielectricum ist also in einem Spannungszustande.

Nehmen wir nun an, die Concentration sei nicht überall dieselbe, d. h. der osmotische Druck sei nicht constant. Bedeutet dann p den osmotischen Druck der Ionenconcentration, welcher für beide Ionengattungen derselbe ist, weil ja die Concentration dieselbe ist, so wird

$$\varrho_1 \Xi_1 = -\frac{\partial p}{\partial x}, \quad \varrho_2 \Xi_2 = -\frac{\partial p}{\partial x},$$

und die Gleichungen (25b) ergeben

$$(31) \qquad X = R_1 u_1 + \frac{1}{\sigma}\frac{\partial p}{\partial x}, \quad X = R_2 u_2 - \frac{1}{\sigma}\frac{\partial p}{\partial x},$$

bez.

$$X = R_1 \sigma_1 \alpha_1 + \frac{1}{\sigma}\frac{\partial p}{\partial x}, \quad X = R_2 \sigma_2 \alpha_2 - \frac{1}{\sigma}\frac{\partial p}{\partial x},$$

wenn wir für $\sigma_1 = -\sigma_2$ wieder σ setzen. So folgt für den electrischen Strom

$$i = X\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \left(\frac{1}{R_1 \sigma} - \frac{1}{R_2 \sigma}\right)\frac{\partial p}{\partial x}$$

und wenn man die beiden Werthe u, v substituirt und die Beziehung des osmotischen Druckes zu der Concentration

$$p = R\,T\,.\,c$$

berücksichtigt, so folgt, wenn kein Strom vorhanden ist,

$$X = \frac{u - v}{u + v}\,\frac{R\,T}{p}\,\frac{\partial p}{\partial x}, \tag{32}$$

und wenn man

$$X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

setzt, so folgt die von der Verschiedenheit der Concentration herrührende electromotorische Kraft

$$\varphi_1 - \varphi_0 = -\frac{u - v}{u + v}\,R\,T \log \frac{p_1}{p_0}. \tag{33}$$

Denselben Werth hat Hr. Nernst[1]) für das Potentialgefäll in einer solchen Lösung abgeleitet.

§ 4. Die Leitung in Metallen.

Wenn so die Gleichungen eine genügende Darstellung electrolytischer Vorgänge geben, so scheint es nicht zu gewagt zu sein, auch auf Metalle die Betrachtungen auszudehnen.

Für Metalle ist die Dielectricitätsconstante unendlich gross. Wir müssen nach dem, was oben gesagt worden ist, annehmen, dass in den Metallen die Molecüle entweder schon dissociirt sind, oder dass eine ausserordentlich kleine electrische Kraft schon hinreicht, um Dissociation hervorzurufen.

Es sind also im Metall zwei Arten von Ionen vorhanden, die einen sind positiv, die anderen negativ geladen. Für die erste ist

$$X = R_1\,u_1 = R_1\,\alpha_1\,\sigma_1, \tag{34}$$

für die zweite

$$X = R_2\,u_2 = R_2\,\alpha_2\,\sigma_2, \tag{35}$$

wenn wir mit R_1 den Widerstand der $+$Ionen, R_2 den Widerstand der $-$Ionen bezeichnen; es ist wieder $\sigma_1 = (\sigma/2) = -\sigma_2$ und α_2 demnach von entgegengesetztem Vorzeichen wie α_1.

1) Nernst, Berl. Ber. p. 47. 1889.

Darüber, ob R_1 und R_2 gleich sind, können wir nichts aussagen. Wir wollen aber einmal die Annahme machen. Dann folgt aus (34) und (35), dass auch $\alpha_2 = -\alpha_1$ sein muss und man erhält

$$i = \alpha_1 \sigma_1 = \frac{2}{R_1} X.$$

Nennt man σ die absolute Dichtigkeit der Electricität und setzt $2/R_1 = 1/R$, wo R der Widerstand des Metalls ist, so erhält man

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sigma R} . X. \tag{36}$$

Wir kommen so zu derselben Vorstellung wie bei der Electrolyse. Unter dem Einfluss des Potentialgefälles X erlangen die Metallionen eine Geschwindigkeit, die + geladenen in Richtung der electrischen Kraft, die − geladenen in entgegengesetzter Richtung; das arithmetische Mittel dieser Geschwindigkeiten erhält man aus (36), oder wenn wir annehmen, dass beide Geschwindigkeiten gleich sind, die Geschwindigkeit der Ionen selbst. Ob dabei eine wirkliche Wanderung der Ionen zu Stande kommt, lässt sich nicht sagen, denn bei der Bewegung der Ionen würden + und − geladene Ionen derselben Art zusammenstossen können, einen Moment ein neutrales Molecül bilden und unter dem Einfluss der electrischen Kraft X dissociirt werden, und dann könnte es vorkommen, dass das vorher + geladene Atom nun − geladen ist, wieder zurückgeht, bis es wieder mit einem positiv geladenen zusammentrifft etc.

Es ist nicht uninteressant, die Geschwindigkeiten α bei dem Potentialgefälle 1 (in electromagnetischem Maasse) aufzustellen. Nimmt man für die im Gramm H_2 enthaltene Menge der Electricität $9{,}6 . 10^3$ $cm^{1/2} g^{1/2}$, so ergeben sich aus (36) folgende Ionengeschwindigkeiten:

Ag	$\alpha = 71 . 10^{-8}$ cm/sec.	Pt	$\alpha = 2{,}7 . 10^{-8}$ cm/sec.
Cu	$\alpha = 23 . 10^{-8}$	Hg	$\alpha = 1{,}6 . 10^{-8}$
Au	$\alpha = 52 . 10^{-8}$		

und der Reibungswiderstand pro Grammmolecül ergiebt sich aus (3)

$$P = R . v . E,$$

wo E die im Gramm H_2 enthaltene Menge der Electricität ist, v die Valenzzahl der Metallionen, also für die angeführten Metalle:

Ag	$P = 14{,}56 \cdot 10^6$ dyn	Pt	$P = 344{,}8 \cdot 10^6$ dyn
Cu	$P = 30{,}10 \cdot 10^6$	Hg	$P = 929{,}5 \cdot 10^6$
Au	$P = 196{,}8 \cdot 10^6$		

Zahlen, welche sehr klein sind gegenüber den Reibungskräften in Electrolyten.

Wie ich zu Anfang gesagt habe, ist es Geschmacksache, ob man diese Theorie der Metalleitung gelten lassen will. Eines möchte ich zu ihren Gunsten hervorheben. Sie fasst die metallische Reibung als Specialfall der electrolytischen und ergiebt sich unmittelbar aus dem Satze von Gleichungen, der für die Bewegung der Electricität in Gemischen gilt.

Heilbronn, 30. Juni 1895.

5. *Eine neue Form der Gesetze der Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen und ihre Anwendung auf die Theorie der Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen;* von *E. Ketteler.*

In meinen beiden letzten Abhandlungen [1]) glaube ich gezeigt zu haben, dass meine eigenen langjährigen Arbeiten auf dem Gebiete der Optik den Forderungen der heutigen electromagnetischen Lichttheorie ganz und voll genügen, und dass ihnen daher der Charakter einer zwar unbewussten, aber consequenten Durchführung Maxwell'scher Gedanken nicht abgesprochen werden kann.

In einem kurzen Nachtrag zur letzten Arbeit ist es dann noch möglich geworden, den Gesetzen der Fortpflanzung und Absorption des Lichtes in anisotropen Medien eine Gestalt zu geben, welche eine viel bequemere Anwendung gestattet als die früheren Formeln. Dieser Nachtrag soll im Folgenden erweitert, und sollen von den neuen Gleichungen einige Anwendungen mitgetheilt werden. Dahin gehört insbesondere der absorptionsähnliche Vorgang, welcher unter gewissen Umständen mit der Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen verknüpft ist.

Endlich möchte ich Bedeutung und Inhalt der beiden Bedingungsgleichungen (5) und (6) [2]) näher begründen und ihr gegenseitiges Verhältniss eingehend erörtern.

1) Ketteler, Wied. Ann. 55. p. 525 u. 540. 1895.

Berichtigung. Da die Hauptgleichungen (18) der absorbirenden Krystalle (p. 547) sich als eine verallgemeinerte Zusammenfassung der Gleichungssysteme (26) auf p. 535 und (34) auf p. 538 darstellen, so ist selbstverständlich in ersteren tang θ durch den mehrdeutigen Factor:

$$\mathfrak{F}_e = \frac{\mathfrak{A}e}{\mathfrak{A}}$$

zu ersetzen. Für Strahlwellen wird dann $\mathfrak{F}_e^s = \operatorname{tg}\theta$, dagegen für Normalwellen $\mathfrak{F}_e^n = \sin\theta$. Entsprechend tritt dann auch in Gleichungen (27) auf p. 548 und (27b) auf p. 552 $\sin\theta$ an die Stelle von $\operatorname{tg}\theta$.

2) l. c. p. 528 u. 543.

2. *Die Fortpflanzung und Absorption des Lichtes in Krystallen von nur einer Molecülart.* Die allgemeinsten Gesetze derselben, so lange wenigstens die Krystalle allseitig von einem isotropen Medium umgeben sind, lassen sich folgendermaassen entwickeln.

Ausser den zusammengehörigen Grundgleichungen, wegen deren Bedeutung als solcher ich auf meine letzte Arbeit verweise, nämlich:

$$(1) \qquad \nu^2 - \varkappa^2 = 1 + pD, \quad 2\nu\varkappa\cos r = qD,$$

sind daselbst die beiden weiteren Beziehungen aufgestellt worden:

$$(2) \qquad \frac{\mathfrak{u}^2}{D_1 - D} + \frac{\mathfrak{v}^2}{D_2 - D} + \frac{\mathfrak{w}^2}{D_3 - D} = 0,$$

entsprechend der Strahlenfläche der durchsichtigen Medien, und:

$$(3) \qquad \frac{n_1^2\,\mathfrak{u}^2}{D_1 - D} + \frac{n_2^2\,\mathfrak{v}^2}{D_2 - D} + \frac{n_3^2\,\mathfrak{w}^2}{D_3 - D} = 0,$$

entsprechend der Normalenfläche dieser Medien. Darin haben die Hülfscosinus $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ die Bedeutung:

$$(4) \quad \mathfrak{u} = \sqrt{\frac{\nu^2 u^2 + \varkappa^2 u'^2}{\nu^2 + \varkappa^2}}, \quad \mathfrak{v} = \sqrt{\frac{\nu^2 v^2 + \varkappa^2 v'^2}{\nu^2 + \varkappa^2}}, \quad \mathfrak{w} = \sqrt{\frac{\nu^2 w^2 + \varkappa^2 w'^2}{\nu^2 + \varkappa^2}}$$

und steht abkürzungsweise n^2 statt des Ausdruckes:

$$(5) \qquad n^2 = \sqrt{(1 + pD)^2 + (qD)^2}.$$

In allen diesen Formeln ist ν der Refractions- und $\varkappa$ der Extinctionscoefficient, p und q sind bekannte Functionen der Wellenlänge, der Wellenlänge des Absorptionsmaximums und der Reibungsconstante, und D ist eine von der Orientirung abhängige Variable. Die Fortpflanzungsrichtung ist durch die, auf die Krystallaxen bezogenen Cosinus u, v, w, die Extinctionsrichtung (Einfallsloth) durch u', v', w' gegeben, und entspricht demnach der Brechungswinkel r dem Ausdruck:

$$(6) \qquad \cos r = uu' + vv' + ww'.$$

Dies vorausgesetzt, lassen sich bei Einführung der Ausdrücke (4) in die Gleichungen (2) und (3) diese letzteren auf die Form bringen:

$$(7) \quad \begin{cases} \nu^2\Phi + \varkappa^2\Phi' = 0, \\ \Phi = \dfrac{u^2}{D_1 - D} + \dfrac{v^2}{D_2 - D} + \dfrac{w^2}{D_3 - D}, \quad \Phi' = \dfrac{u'^2}{D_1 - D} + \dfrac{v'^2}{D_2 - D} + \dfrac{w'^2}{D_3 - D}, \end{cases}$$

sowie:

$$(8)\quad \begin{cases} \nu^2 X + \varkappa^2 X' = 0, \\ X = \frac{n_1^2 u^2}{D_1 - D} + \frac{n_2^2 v^2}{D_2 - D} + \frac{n_3^2 w^2}{D_3 - D}, \quad X' = \frac{n_1^2 u'^2}{D_1 - D} + \frac{n_2^2 v'^2}{D_2 - D} + \frac{n_3^2 w'^2}{D_3 - D}. \end{cases}$$

Andererseits zieht man aus den Gleichungen (1) die Werthe:

$$(9)\quad \begin{cases} 2\nu^2 = \sqrt{(1 + pD)^2 + \left(\frac{q}{\cos r} D\right)^2} + (1 + pD) \\ 2\varkappa^2 = \sqrt{(1 + pD)^2 + \left(\frac{q}{\cos r} D\right)^2} - (1 + pD). \end{cases}$$

Deren Substitution in (7) und (8) ergiebt:

$$(I)\left[(1 + pD)^2 + \left(\frac{q}{\cos r} D\right)^2\right](\Phi + \Phi')^2 - (1 + pD)^2(\Phi - \Phi')^2 = 0$$

$$(II)\left[(1 + pD)^2 + \left(\frac{q}{\cos r} D\right)^2\right](X + X')^2 - (1 + pD)^2(X - X')^2 = 0.$$

Diese Gleichungen gestatten, die Variable D als Function von p, q; u, v, w; u', v', w', d. h. *für jede gegebene Farbe* und *jede gegebene Krystallrichtung* bei jeder *gegebenen Lothrichtung* zu berechnen. Ist aber D bekannt, so geben die Gleichungen (9) die zugehörigen Werthe von ν und $\varkappa$.

Ich darf daher die Gleichungen (I) und (II) wohl zu den Hauptgleichungen der Krystalloptik zählen; die erstere bezieht sich auf die Strahlrichtung, die zweite auf die Normalrichtung.

3. *Fortsetzung.* Man kann übrigens vorstehenden Gleichungen durch Einführung eines sogenannten Einfallswinkels i eine nicht unwesentlich verschiedene Form geben. Setzt man nämlich in Gleichungen (1):

$$\nu \cos r = \mu, \quad \nu \sin r = n_0 \sin i, \quad \mu = \sqrt{\nu^2 - n_0^2 \sin^2 i},$$

unter n_0 den Brechungsindex des umgebenden Mediums verstanden, so lassen sich dieselben schreiben:

$$\mu^2 - \varkappa^2 = 1 + pD - n_0^2 \sin^2 i, \quad 2\mu\varkappa = qD.$$

Daraus folgt dann:

$$(10)\quad \begin{cases} 2\mu^2 = \sqrt{(1 + pD - n_0^2 \sin^2 i)^2 + (qD)^2} + (1 + pD - n_0^2 \sin^2 i) \\ 2\varkappa^2 = \sqrt{(1 + pD - n_0^2 \sin^2 i)^2 + (qD)^2} - (1 + pD - n_0^2 \sin^2 i) \\ 2\nu^2 = \sqrt{(1 + pD - n_0^2 \sin^2 i)^2 + (qD)^2} + (1 + pD + n_0^2 \sin^2 i). \end{cases}$$

Ist also vermöge Gleichungen (I) und (II) die Variable D bekannt, so berechnen sich mittels (10) die dem Einfallswinkel i entsprechenden Werthe von μ, $\varkappa$, ν.

Selbstverständlich kann man die beiden letzten dieser Ausdrücke auch in die Relationen (7) und (8) einführen, man erhält dann:

$$\text{(Ib)} \quad \begin{cases} [(1 + pD - n_0^2 \sin^2 i)^2 + (qD)^2]^2 (\Phi + \Phi')^2 \\ \quad - [(1 + pD)(\Phi - \Phi') + n_0^2 \sin^2 i (\Phi + \Phi')]^2 = 0, \end{cases}$$

$$\text{(IIb)} \quad \begin{cases} [(1 + pD - n_0^2 \sin^2 i)^2 + (qD)^2]^2 (X + X')^2 \\ \quad - [1 + pD)(X - X') + n_0^2 \sin^2 i (X + X')]^2 = 0. \end{cases}$$

In diesen Gleichungen erscheint sonach D zugleich als Function der inneren Attribute p, q; u, v, w; u', v', w' und der beiden äusseren n_0, i. Man bedient sich derselben mit Vortheil nur für den speciellen Fall, dass in den Gleichungen (I) oder (II) der dort vorkommende Bruch die unbestimmte Form erhält:

$$\frac{q}{\cos r} = \frac{0}{0}.$$

Dieser Specialfall, welcher in der Theorie der Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen zu charakteristischer Bedeutung gelangt, soll weiter unten ausführlicher besprochen werden.

Beschränkt man sich schliesslich auf einaxige Krystalle, setzt z. B. in allen obigen Formeln $D_3 = D_2$, $n_3 = n_2$, so vereinfachen sich zunächst die Gleichungen (7) und (8) auf die gemeinsame, schon im Nachtrag zu meiner letzten Arbeit mitgetheilte Form:

$$\text{(11)} \qquad \nu^2(\alpha - \beta D) + \varkappa^2(\alpha' - \beta' D) = 0,$$

in welcher die Coefficienten α, β; α', β', je nachdem sie auf eine Strahlrichtung oder eine Normalrichtung bezogen werden, die Bedeutung haben ($v_s = v_n = 0$):

$$\text{(12)} \qquad \begin{cases} \alpha_s = D_2 u^2 + D_1 w^2, & \beta_s = 1, \\ \alpha'_s = D_2 u'^2 + D_1 w'^2, & \beta'_s = 1, \end{cases}$$

für erstere und:

$$\text{(13)} \qquad \begin{cases} \alpha_n = n_1^2 D_2 u^2 + n_2^2 D_1 w^2, & \beta_n = n_1^2 u^2 + n_2^2 w^2, \\ \alpha'_n = n_1^2 D_2 u'^2 + n_2^2 D_1 w'^2, & \beta'_n = n_1^2 u'^2 + n_2^2 w'^2 \end{cases}$$

für letztere.

Unter Benutzung der Ausdrücke (9) erhält man jetzt statt Gleichungen (I) und (II) die beiden gemeinsame neue Form:

$$\text{(III)}\quad \left\{\begin{array}{l}\left[(1+pD)^2+\left(\frac{q}{\cos r}D\right)^2\right][(\alpha+\alpha')-(\beta+\beta')D]^2 \\ \quad -(1+pD)^2[(\alpha-\alpha')-(\beta-\beta')D]^2=0.\end{array}\right.$$

Die Ausdrücke (10) dagegen liefern statt (Ib), (IIb) eine Gleichung, die in der einfacheren Gestalt:

$$\text{(IV)}\quad \left\{\begin{array}{l}\left[\sqrt{(1+pD-n_0^2\sin^2 i)^2+(qD)^2}+n_0^2\sin^2 i\right][(\alpha+\alpha')-(\beta+\beta')D] \\ \quad +(1+pD)[(\alpha-\alpha')-(\beta-\beta')D]=0\end{array}\right.$$

weiterhin verwandt werden soll.

4. *Einige Anwendungen der Hauptgleichungen.* a) *Die Berechnung der Variabeln D.* In aller Strenge erhält man dieselbe durch Auflösung der biquadratischen Gleichung (III). Es genügt indess bei mässig starker Absorption, Doppelbrechung und Refraction, sie in der Form:

$$\text{(14)}\quad \left\{\begin{array}{l}D^2-\left(\frac{\alpha}{\beta}+\frac{\alpha'}{\beta'}\right)D+\frac{\alpha}{\beta}\frac{\alpha'}{\beta'}+\frac{Q^2}{4\beta\beta'}[(\alpha+\alpha')-(\beta+\beta')D]^2=0, \\ \qquad Q=\frac{qD}{[1+pD]\cos r}\end{array}\right.$$

näherungsweise quadratisch aufzulösen. Den ersten Näherungswerth erhält man dann für $Q_1=0$, den zweiten, dritten u. s. w. durch Einsetzen des vorhergehenden in das letzte Glied. In dieser Weise ergiebt sich:

$$D_1=\frac{\alpha}{\beta},$$

$$D_2=\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\beta}+\frac{\alpha'}{\beta'}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\beta}-\frac{\alpha'}{\beta'}\right)\sqrt{1-Q_2^2\frac{\beta'}{\beta}},$$

$$D_3=\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\beta}+\frac{\alpha'}{\beta'}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\beta}-\frac{\alpha'}{\beta'}\right)\sqrt{1-\frac{1}{4}Q_2^2\frac{\beta'}{\beta}\left[\left(\frac{\beta}{\beta'}-1\right)-\left(\frac{\beta}{\beta'}+1\right)\sqrt{1-Q_2^2\frac{\beta'}{\beta}}\right]^2}\cdots$$

in welchen Ausdrücken zu setzen ist:

$$Q_2=\frac{q\alpha}{(\beta+p\alpha)\cos r}.$$

Den diesen D entsprechenden Quotienten $\varkappa/\nu$ findet man in erster Näherung $=0$, dagegen in zweiter und dritter Näherung nahezu übereinstimmend:

$$\frac{\varkappa}{\nu}=\frac{1}{2}Q_2.$$

Im Uebrigen verweise ich auf die im früheren Nachtrag gemachten Bemerkungen.

5. b) *Die Theorie der Totalreflexion. Vorläufiges zur Orientirung.* Neben der Totalreflexion der isotropen Medien, welche ich in meinem Buche einmal als selbständige Erscheinung p. 167—183 und sodann als einen der Metallreflexion untergeordneten Grenzfall p. 232—240 ziemlich erschöpfend behandelt habe, findet man daselbst neun Seiten (p. 364—373), welche sich mit der Totalreflexion an Krystallen beschäftigen. Diesen letzteren Entwickelungen sind dann später noch zwei weitere Abhandlungen gefolgt.[1]) Ich habe in denselben das Gesetz des Grenzwinkels und der Neigung der Grenzlinie (bei deren Beobachtung im Kohlrausch'schen Totalreflectometer) *zum ersten Mal* entwickelt und auch die Polarisations- und Intensitätsverhältnisse des gespiegelten und streifend gebrochenen Lichtes in den Kreis der Betrachtung hineingezogen. Letztere insbesondere konnten unter Anlehnung an den Begriff der Strahlwelle für das ganze Intervall zwischen der Incidenz des Grenzwinkels und der streifenden Incidenz verfolgt werden. Da bisher der Normalbegriff, welcher allerdings hier mehr als anderswo entbehrlich ist, noch nicht allseitig in die Untersuchung aufgenommen werden konnte, so soll jetzt dieses Versäumniss nachgeholt werden. Auch sollen die früher ad hoc gebrauchten speciellen Formeln durch die allgemeinen Gleichungen (IV) ersetzt werden. Ich beschränke mich indess der Einfachheit wegen wieder auf einaxige Krystalle.

Nach den von mir festgestellten Gesetzen ist eine Totalreflexion als abstracter Grenzfall nur möglich in ideell durchsichtigen Medien, d. h. in Medien, für welche die Reibungsconstante mindestens unendlich klein ist, und zwar muss der *in das Innere des Krystalles gebrochene Strahl* der Trennungsfläche beider aneinander grenzender Medien *parallel* sein. *Der Brechungswinkel der zugehörigen Normalen ist dagegen gleichgültig.* So haben wir die Bedingungen:

$$q = 0, \quad \cos r_s = 0, \quad \cos r_n \gtreqless 0. \tag{15}$$

1) Ketteler, Wied. Ann. 28. p. 230 u. 520. 1886.

Nun gelten in durchsichtigen wie absorbirenden Krystallen die mittels passender Figur[1]) leicht ableitbaren allgemeinen Beziehungen:

$$(16)\qquad \begin{cases} \cos r_s = \cos r_n \cos\vartheta - \sin r_n \sin\vartheta \cos\theta \\ \cos\vartheta = \cos r_s \cos r_n + \sin r_s \sin r_n \cos\psi, \end{cases}$$

und aus letzterer wird mittels Eliminirung von $\cos r_s$:

$$(16\,b)\qquad \sin r_s \cos\psi = \sin r_n \cos\vartheta + \cos r_n \sin\vartheta \cos\theta.$$

In diesen Gleichungen bedeutet ϑ den Winkel zwischen Strahl und Normale, θ den Flächenwinkel zwischen Hauptschnitt (Ebene von Strahl und Normale) und Brechungsebene der Normalen (Ebene von Normale und Loth oder Einfallsebene), endlich ψ den Flächenwinkel zwischen Brechungsebene der Normalen und Brechungsebene des Strahles (Ebene von Strahl und Loth).

Fortan sollen die beiden Einfallswinkel i_s und i_n, von welchen der erstere in der Ebene von Loth und Strahl, der letztere in der Ebene von Loth und Normale liegt, durch besondere Bezeichnung unterschieden werden. Zu dem Ende möge gesetzt werden:

$$(17)\qquad \begin{cases} v_s \sin r_s = n_0 \sin i, \quad v_n \sin r_n = n_0 \sin e. \\ \mu_s = v_s \cos r_s = \sqrt{v_s^2 - n_0^2 \sin^2 i}, \quad \mu_n = v_n \cos r_n = \sqrt{v_n^2 - n_0^2 \sin^2 e}. \end{cases}$$

Der Zusammenhang von i und e ergiebt sich unter Beachtung der Beziehung:

$$(18)\qquad v_s = v_n \cos\vartheta$$

durch Multiplication der ersten der Gleichungen (16), bez. der Gleichung (16b) mit $v_s v_n$, bez. v_s. Dieselben gehen dadurch über in:

$$(19)\qquad n_0^2 \sin i \sin e \cos\psi = v_s^2 - v_s \cos r_s v_n \cos r_n$$

$$(20)\qquad n_0 \sin i \cos\psi = n_0 \sin e \cos^2\vartheta + v_n \cos r_n \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\theta;$$

und mag es dahingestellt bleiben, ob letztere Beziehungen etwa für absorbirende Medien einer allgemeinen Verwendung fähig sind.

1) Vgl. z. B. die Figur im letztcitirten Aufsatz.

In alle diese Gleichungen führen wir jetzt, dem speciellen Vorgang bei der Totalreflexion entsprechend, die Bedingung ein:

(15b) $$\mu_s = v_s \cos r_s = v_s (u_s u' + w_s w') = 0,$$

sofern nämlich die X- und Z-Axe des Coordinatensystems in die Ebene des benutzten Hauptschnittes hineinfallen möge, wodurch dann $v = 0$ wird.

Aus den Gleichungen (16) erhält man sodann die einfache Verknüpfung von θ und ψ:

(21) $$\sin\psi = \sin\vartheta \sin\theta,$$

und Gleichung (19) vereinfacht sich auf:

(22) $$n_0^2 \sin i \sin e \cos\psi = v_s^2 = v_n^2 \cos^2\vartheta.$$

Endlich liefert die erste der Gleichungen (16):

(23) $$\cot r_n = \operatorname{tang}\vartheta \cos\theta,$$

und daraus folgt in Rücksicht auf die zweite der Gleichungen (17) für den Grenzwinkel e' das Gesetz:

(24) $$\frac{n_0 \sin e'}{\sin[\operatorname{arc\,cot}(\operatorname{tg}\vartheta \cos\theta)]} = v_n;$$ [1])

oder kürzer wegen der dritten der Gleichungen (17):

(24b) $$n_0 \sin i' = v_s.$$

Dem so besprochenen allgemeinen Falle[2]) subsumiren sich die beiden folgenden Einzelfälle.

(1.) Der Hauptschnitt (Ebene von Strahl und Normale) fällt mit der Einfallsebene zusammen und steht senkrecht auf der Trennungsfläche. Dann wird:

$$v_s = v_n = v' = 0, \; u_s u' + w_s w' = 0.$$

---

1) Näherungsweise lässt sich dafür schreiben:

$$\frac{n_0 \sin e'}{\sin(90 - \vartheta\cos\theta)} = v_n.$$

2) Die Abhängigkeit des Grenzwinkels von der Orientirung der optischen Axe eines einaxigen Krystalles zur Einfallsebene wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\sin^2 e' = \frac{n_1^2}{n_0^2} \frac{n_2^2 - (n_2^2 - n_1^2)\cos^2\mu}{n_2^2 - (n_2^2 - n_1^2)(\cos^2\mu + \sin^2\mu\cos^2\chi')}.$$

Darin bedeutet μ den Winkel zwischen Axe und Loth, und χ' den Flächenwinkel zwischen der Ebene von Axe und Loth und der Einfallsebene. Vgl. Ketteler, Wied. Ann. 28. p. 523. 1886.

Ferner hat man:

$$\theta = \begin{cases} 0^0 \\ 180^0 \end{cases}, \psi = 0, r_s = r_n \pm \vartheta = 90^0$$

und:

$$n_0 \sin e' = v_s. \tag{24c}$$

(2.) Der Hauptschnitt stehe senkrecht auf der Einfallsebene und falle zusammen mit der Trennungsebene. Dann ist:

$$v_s = v_n = 0; \; u' = w' = 0, \; v' = 1.$$

Ferner hat man:

$$\theta = 90^0, \; \psi = \vartheta, \; r_s = r_n = 90^0$$

und folglich gleichzeitig:

$$\mu_s = v_s \cos r_s = 0, \; \mu_n = v_n \cos r_n = 0.$$

Endlich erhält man für den Grenzwinkel:

$$n_0 \sin e' = v_n.^1) \tag{24d}$$

6. *Anwendung der Hauptgleichungen.* Nach dieser vorgängigen Skizzirung der obwaltenden Verhältnisse sollen jetzt die allgemeinen Gleichungen (III) und (IV) auf sie angewandt werden.

Besprechen wir indess zuvor die Lösung, wie sie durch die Coexistenz der vier Gleichungen (1) in der Form:

$$\begin{cases} v_s^2 - x^2 - 1 = pD_s, & v_n^2 - x^2 - 1 = pD_n \\ 2 v_s x \cos r_s = qD_s, & 2 v_n x \cos r_n = qD_n \end{cases} \tag{25}$$

vorgezeichnet ist. Subtrahirt man die beiden oberen, so entsteht in Berücksichtigung von Gleichung (18) die Bedingung:

$$p(D_n - D_s) = v_n^2 \sin^2 \vartheta. \tag{26}$$

Bezüglich der beiden unteren bleibt die doppelte Möglichkeit, dass entweder $q > 0$ oder $q = 0$ ist.

Für $q > 0$ lassen sich beide zusammenfassen in:

$$\frac{D_s}{v_s \cos r_s} = \frac{D_n}{v_n \cos r_n}.$$

1) Auch für die besprochenen beiden Specialfälle ist eine Zeichnung, welche die bezügliche Huygens'sche Construction zur Anschauung bringt, nützlich und übersichtlich. Wenn z. B. im ersten Specialfall bei gegebener Lage der Huygens'schen Ellipse für einen Grenzwinkel $+ e'$ der Normalwinkel $r_n < 90^0$ wird, erhält man für einen Grenzwinkel $- e'$ einen Normalwinkel $r_n > 90^0$.

Für $q = 0$ dagegen hat man die doppelte Lösung: es ist entweder *erstens* $x = 0$, oder es ist *zweitens* $\cos r_s = \cos r_n = 0$.

Diese letztere Doppellösung haben wir jetzt näher in's Auge zu fassen. Wir wollen uns indess bei dieser Untersuchung nicht bloss auf die Incidenz des Grenzwinkels beschränken, sondern den Einfallswinkel e continuirlich von 0^0 bis 90^0 ansteigen lassen. Es sind dann das Intervall von der senkrechten Incidenz bis zum Grenzwinkel und das Intervall vom Grenzwinkel bis zur streifenden Incidenz gesondert zu behandeln.

7. *Allgemeiner Fall.* Schliessen wir in den allgemeinen Fall den ersten Specialfall ein und verweilen zunächst bei den *Normal*wellen.

a) Für das Intervall zwischen senkrechter Incidenz und der Incidenz des Grenzwinkels hat $\cos r_n$ in Gleichung III einen endlichen Werth, während $q = 0$ ist. Beide Seiten lassen sich daher ohne Weiteres radiciren und durch $(1 + pD_n)$ dividiren. Es erhalten folglich D_n und $\nu_n^2 - 1 = pD_n$ wegen $\mathfrak{n}^2 = n^2$ die für ein gegebenes u, v, w constanten Werthe:

$$(27) \qquad D_n = \frac{\alpha_n}{\beta_n} = \frac{n_1^2 D_1 u^2 + n_2^2 D_2 w^2}{n_1^2 u^2 + n_2^2 w^2}, \quad \frac{1}{\nu_n^2} = \frac{u^2}{n_2^2} + \frac{w^2}{n_1^2},$$

und Gleichungen (9) zufolge ist $x = 0$.

Für dieses Intervall haben die Schwingungscomponenten (unter Beschränkung auf die Aethertheilchen) die Form:

$$\xi_n = \mathfrak{A}_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\nu_n (z \cos r_n + x \sin r_n)}{\lambda} \right) \ldots$$

oder unter Zuziehung der Ausdrücke (17):

$$(28) \quad \xi_n = \mathfrak{A}_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z \sqrt{\nu_n^2 - n_0^2 \sin^2 e} + x n_0 \sin e}{\lambda} \right) \ldots,$$

sofern sie auf ein durch Trennungsfläche und Loth gelegtes Coordinatensystem bezogen werden, dessen Z-Axe mit dem Loth zusammenfällt, und dessen X-Axe in der Einfallsebene liegt.

Den zugehörigen Werth des Grenzwinkels e' liefert Gleichung (24); für ihn tritt der „Strahl" in die Trennungsfläche ein.

b) Für das Intervall zwischen der Incidenz des Grenzwinkels und der streifenden Incidenz ist eine weitere *Drehung*

der gebrochenen Wellebene nicht möglich, da ihr der Strahl nicht zu folgen vermag, wohl aber ist eine Aenderung der Geschwindigkeit möglich. Für den Grenzwinkel selbst lässt sich in Berücksichtigung von Gleichung (23) schreiben:

$$(28\,b)\quad \xi_n = \mathfrak{A}_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{(z \operatorname{tg} \vartheta \cos\theta + x) n_0 \sin e}{\lambda} \right) \ldots ;$$

und diese Ausdrücke werden ihre Gültigkeit bewahren, wenn e von e' bis 90^0 wächst. Da in denselben nur reelle Grössen vorkommen, so fehlt jede Ursache zu etwaiger Extinction.

Wenden wir uns nunmehr zu den *Strahl*wellen, so tritt zwar

a) für das Intervall zwischen senkrechter Incidenz und Grenzwinkel, diesen eingeschlossen, der Quotient $q / \cos r_s$ in Gleichung III in unbestimmter Form auf, indess nur scheinbar, sofern sich aus der dritten der Gleichungen (25) wegen $\varkappa = 0$ der bestimmte Werth $q / \cos r_s = 0$ ergiebt.

Demgemäss erhält man ($v_s^2 - 1 = p D_s$):

$$(29)\qquad D_s = \alpha_s = D_2 u^2 + D_1 w^2,\quad v_s^2 = n_2^2 u^2 + n_1^2 w^2 .$$

Für dieses Intervall haben die Schwingungscomponenten der (Aethertheilchen der) Strahlwellen, wofern sie zunächst auf ein Coordinatensystem bezogen werden, dessen Z-Axe mit dem Loth, und dessen X^1-Axe mit der Strahlrichtung zusammenfällt, die Form:

$$(30)\quad \xi_s = \mathfrak{A}_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z \sqrt{v_s^2 - n_0^2 \sin^2 i} + x^1 n_0 \sin i}{\lambda} \right) \ldots$$

Den Werth des Grenzwinkels, für welchen der Strahl seinen grösstmöglichen Brechungswinkel 90^0 erreicht, liefert die dritte der Gleichungen (17), nämlich:

$$v_s \cos r_s = \sqrt{v_s^2 - n_0^2 \sin^2 i} = 0 .$$

b) Für das Intervall zwischen Grenzwinkel und streifender Incidenz ist wieder nur mehr eine Aenderung der Geschwindigkeit möglich. Und so werden denn die für den Grenzwinkel geltenden Schwingungsausdrücke ihre Gültigkeit bewahren, wenn i von i' bis 90^0 anwächst. Es muss also vorstehende Gleichung für das ganze Intervall erfüllt bleiben, d. h. *das bis dahin feste Brechungsverhältniss v_s wird nunmehr vom Einfallswinkel abhängig,* entsprechend dem Gesetze:

$$(31)\qquad v_s = n_0 \sin i .$$

Von besonderem Interesse ist nun für dieses zweite Intervall der **Zusammenhang** zwischen den einander entsprechenden Einfallswinkeln i und e. Denselben liefert die Combinirung der Gleichungen (22) und (31); man findet so:

$$\sin i = \sin e \cos \psi. \tag{32}$$

Und wenn jetzt die Strahlwellen auf dasselbe Coordinatensystem bezogen werden wie oben die Normalwellen, so bekommen dieselben wegen $x = x' \cos \psi$ die definitive Form:

$$\xi_e = \mathfrak{A}_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x n_0 \sin e}{\lambda} \right) \ldots \tag{30b}$$

Diese Ausdrücke repräsentiren einen Schwingungszustand parallel einer auf Einfallsebene und Trennungsfläche senkrechten Ebene, welcher mit der Geschwindigkeit ω, für welche $1/\omega = n_0 \sin e$, in der Richtung der X-Axe fortwandert. Ein zweites System von Ebenen, die auf Normale und Trennungsfläche senkrecht stehen, gibt der oben behandelte Ausdruck (28b) für ξ_n. Da sich nun beide Schaaren von Ebenen (längs der Trennungsfläche) in lauter Geraden schneiden, so reduciren sich also hier die sonst zweidimensionalen gebrochenen Wellebenen auf diese Schnittlinien selber.

Im Uebrigen stehen Strahl- und Normalgeschwindigkeit in dem festen Verhältnisse $1/v_n = (1/v_e) \cos \vartheta$. Sofern nun die entsprechenden Brechungsindices mit zunehmender Incidenz in gleichem Verhältnisse wachsen, so wird die Huygens'sche Construction auch innerhalb des ganzen zweiten Intervalles für jeden Einfallswinkel e bestehen bleiben, aber vom Grenzwinkel ab schrumpft das bis dahin constante Huygens'sche Ellipsoid, sich selber parallel bleibend, soweit zusammen, bis schliesslich für $e = 90^0$ der Radius vector ω_e den Extremwerth erhält; $1/\omega_e = n_0 \cos \psi$.

Setzt man schliesslich in allen bisherigen Formeln $\psi = 0$, so geht man damit zu demjenigen Specialfall über, für welchen der Hauptschnitt des Krystalles mit der Einfallsebene zusammenfällt.

8. *Zweiter Specialfall.* Da für denselben nach obiger Characterisirung neben $q = 0$ gleichzeitig:

$$\cos r_e = \cos r_n = 0$$

ist, so wird die Gleichung (III) für gewisse Einfallswinkel un-

anwendbar, und tritt hier vielmehr die zweite der im § 6 angedeuteten Lösungen ein, welche, wie sich zeigen wird, mit einem endlich grossen Extinctionsindex $\varkappa$ verknüpft ist. Wir werden daher zur Untersuchung dieses Falles die Hauptgleichung (IV) heranziehen, und zwar unterscheiden wir bezüglich derselben wieder ein doppeltes Intervall.

Für das Intervall zwischen senkrechter Incidenz und der Incidenz des Grenzwinkels ist das Vorzeichen des Wurzelausdrucks *positiv* zu nehmen. Der erste Factor reducirt sich daher wegen $q = 0$ auf $(1 + pD)$, und so erhält man sowohl für Normal- wie für Strahlwellen die früheren constanten Werthe D_n und D_s der Gleichungen (27) und (29) als auch hier gültig zurück.

Für das Intervall zwischen der Incidenz des Grenzwinkels und der streifenden Incidenz ist das Vorzeichen der Wurzel *negativ* zu nehmen. Die Gleichung geht dadurch über in:

$$[2n_0^2 \sin^2 i - (1 + pD)]\,[(\alpha + \alpha') - (\beta + \beta')\,D] + (1 + pD)\,[(\alpha - \alpha') - (\beta - \beta')\,D] = 0$$

oder auch kürzer in:

$$(33)\quad n_0^2 \sin^2 i\,(\alpha - \beta D) + [n_0^2 \sin^2 i - (1 + pD)](\alpha' - \beta' D) = 0\,.$$

Man ersieht daraus, *dass die einer gegebenen Fortpflanzungsrichtung entsprechende Grösse D für dieses Intervall vom Einfallswinkel abhängig wird.*

Identificirt man letztere Gleichung mit Gleichung (11), so ergiebt sich die weitere Folgerung:

$$(34)\qquad \nu^2 = n_0^2 \sin^2 i\,,\quad \varkappa^2 = n_0^2 \sin^2 i - (1 + pD),$$

ganz in Uebereinstimmung mit den Ausdrücken (10), aus denen man sie unmittelbar hätte ableiten können. *Es variiren also für dieses Intervall Refractions- und Extinctionscoefficient gleichfalls mit dem Incidenzwinkel.*[1])

---

1) Es mag nützlich sein, anmerkungsweise anzuführen, dass der Gleichung (33) ausser der gleich zu besprechenden allgemeinen Lösung noch die beiden folgenden particulären Lösungen entsprechen. Entweder:

$$\alpha - \beta D = 0 \text{ und: } n_0^2 \sin^2 i - (1 + pD) = 0$$

oder:

$$\alpha' - \beta' D = 0 \text{ und: } n_0^2 \sin^2 i = 0\,.$$

Bis jetzt ist indess auf die der Strahl- bez. Normalrichtung zukommenden Einzelwerthe von α, α'; β, β'; i noch keine Rücksicht genommen. Bei der Einführung derselben gemäss Ausdrücken (12) und (13) beachte man, dass wegen des rechten Winkels zwischen Propagation und Extinction (Gleichung 15b auf p. 63) geschrieben werden kann:

$$u'^2 = w^2, \quad w'^2 = u^2. \tag{35}$$

Beginnen wir diesmal mit den *Strahl*wellen, die ich schon früher l. c. behandelt habe. Für diese soll indess Gleichung (33) nicht in Beziehung auf D_s, sondern auf $x = 1 + pD_s$ aufgelöst werden. Man multiplicire dieselbe zu dem Ende mit p und setze abkürzungsweise:

$$\left\{\begin{array}{c} pD_1 = n_1^2 - 1, \quad pD_2 = n_2^2 - 1, \quad p\alpha' = N_s'^2 - 1, \\ N_s'^2 = n_1^2 w'^2 + n_2^2 u'^2. \end{array}\right. \tag{36}$$

Alsdann erhält sie die Gestalt:

$$x^2 - (N_s'^2 + 2n_0^2 \sin^2 i)x + (n_1^2 + n_2^2) n_0^2 \sin^2 i = 0.$$

So kommt schliesslich:

$$\left\{\begin{array}{l} 1 + pD_s = \frac{1}{2}(N_s'^2 + 2n_0^2 \sin^2 i) \\ \quad + \sqrt{\frac{1}{4}(N_s'^2 + 2n_0^2 \sin^2 i)^2 - (n_1^2 + n_2^2) n_0^2 \sin^2 i}, \end{array}\right. \tag{37}$$

und darin ist der Wurzelausdruck positiv.

Nunmehr ergiebt die zweite der Gleichungen (34) den zugehörigen Werth des Extinctionscoefficienten $\varkappa_s$, und so repräsentiren denn die beiden folgenden Gleichungen:

$$\left\{\begin{array}{c} \nu_s^2 = n_0^2 \sin^2 i, \\ \varkappa_s^2 = + \sqrt{\frac{1}{4}(N_s'^2 + 2n_0^2 \sin^2 i)^2 - (n_1^2 + n_2^2) n_0^2 \sin^2 i} - \frac{1}{2} N_s'^2 \end{array}\right. \tag{38}$$

die auf die Strahlwellen bezügliche vollständige Lösung des Problems; sie liefern den Refractions- und Extinctionscoefficienten für das ganze zweite Intervall. Um den Grenzwinkel selbst aus vorstehenden Ausdrücken zu berechnen, dazu genügt es, $\varkappa_s = 0$ zu setzen. Man erhält dann die Bedingungsgleichung:

$$N_s'^2 + n_0^2 \sin^2 i - (n_1^2 + n_2^2) = 0,$$

und daraus:

$$n_0^2 \sin^2 i = n_1^2 w^2 + n_2^2 u^2 = \nu_s^2. \tag{39}$$

Auch jetzt noch drückt sich der Zusammenhang zwischen

i und e durch die frühere Beziehung (32) aus; nur ist darin wegen $\theta = 90^0$ der Flächenwinkel $\psi = \vartheta$ zu setzen. Sonach hat man diesmal:

$$\sin i = \sin e \cos \vartheta, \tag{40}$$

welcher Werth sich hier nicht bloss auf dem früheren Wege der Combination der Gleichungen (22) und (31), sondern auch mittels directer Benutzung der Gleichung (20) ergiebt. — Die Gleichungen (34), (37), (38), (40) findet man bereits in meinem Buche entwickelt.

Was nun andererseits die *Normal*wellen betrifft, so führe man die Bestimmungsstücke derselben nach Ausdrücken (13) in Gleichung (33) ein und setze dabei zur Abkürzung:

$$\begin{cases} pD_1 = n_1^2 - 1, \quad pD_2 = n_2^2 - 1, \quad p\frac{\alpha'}{\beta'} = N_n'^2 - 1, \\ \qquad\qquad \frac{1}{N_n'^2} = \frac{u'^2}{n_2^2} + \frac{w'^2}{n_1^2}. \end{cases} \tag{41}$$

Dann erhält letztere die in Beziehung auf $x = 1 + pD_n$ aufzulösende Form:

$$x^2 - \left(\frac{n_1^2 n_2^2}{\beta'} + \frac{n_1^2 + n_2^2}{\beta'} n_0^2 \sin^2 e\right) x + \frac{2 n_1^2 n_2^2}{\beta'} n_0^2 \sin^2 e = 0.$$

Die Auflösung selber gibt:

$$\begin{cases} 1 + pD_n = \frac{1}{2} N_n'^2 \left\{\left[1 + \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) n_0^2 \sin^2 e\right]\right. \\ \left. + \sqrt{\left[1 + \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) n_0^2 \sin^2 e\right]^2 - \frac{8 n_0^2 \sin^2 e}{N_n'^2}}\right\}. \end{cases} \tag{42}$$

Setzt man diesen Werth in die zweite der Gleichungen (34) ein, so liefert dieselbe den zu v_n gehörigen Extinctionsindex $\varkappa_n$.

Für $\varkappa_n = 0$ ergiebt sich als Bedingung des Grenzwinkels:

$$\frac{1}{n_0^2 \sin^2 e'} = \frac{u^2}{n_1^2} + \frac{w^2}{n_2^2} = \frac{1}{v_n^2}. \tag{43}$$

Vergleicht man schliesslich für dieses zweite Intervall die zusammengehörigen Werthe von v_s und v_n, so fand sich:

$$v_s = n_0 \sin i = n_0 \sin e \cos \vartheta, \quad v_n = n_0 \sin e,$$

und daher:

$$v_s = v_n \cos \vartheta, \tag{44}$$

welch letzteres Verhältniss ja in der That bestehen muss.

Andererseits erhielt man für die beiderseitigen Extinctionscoefficienten:

$$(45) \qquad \begin{cases} \varkappa_s = \sqrt{n_0^2 \sin^2 e \cos^2 \vartheta - (1 + p D_s)} \\ \varkappa_n = \sqrt{n_0^2 \sin^2 e - (1 + p D_n)}. \end{cases}$$

Ihre Gleichsetzung führt zur Bedingungsgleichung (26), die ihrerseits gleichfalls stets erfüllt ist. Es ist folglich:

$$(46) \qquad \varkappa_s = \varkappa_n = \varkappa.$$

Demnach reduciren sich für das zweite Intervall des in Rede stehenden Specialfalles die Schwingungsausdrücke für Strahl- und Normalwellen auf die identische Form:

$$(47) \quad \xi_s = \xi_n = \mathfrak{A}_x e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \varkappa z} \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x n_0 \sin e}{\lambda}\right) - \chi_x\right], \ldots,$$

sofern sie nämlich auf ein identisches Coordinatensystem bezogen werden.

Dieser Tripel repräsentirt eine Schwingungsbewegung längs eines Systems von geraden Linien, welche unter sich, der Trennungsfläche und der Strahlrichtung parallel sind. Dieselbe ist zugleich mit einem sich gleichmässig auf Aether- und Körpertheilchen erstreckenden und daher von der Orientirung abhängigen *absorptionsähnlichen Vorgang* verknüpft. Für die Incidenz des Grenzwinkels sind die Amplituden auf allen diesen Geraden von gleicher Grösse und die Schwingungen *linear,* für grössere Incidenzen nehmen dagegen die Amplituden mit zunehmender Entfernung von der Trennungsfläche ab, und die Schwingungen werden *elliptisch.*

Lässt man schliesslich den Winkel ϑ continuirlich abnehmen, so nähern sich Strahl und Normale immer mehr. Es gilt also auch für das isotrope Medium die Lösung des zweiten Specialfalles, die mit einem von Null verschiedenen Extinctionscoefficienten verbunden ist. Zu dem nämlichen isotropen Medium gelangt man beim Ausgehen vom allgemeinen Fall, sofern dann die Ausdrücke (28) und (30) beim Passiren des Grenzwinkels complexe Werthe erhalten.

9. *Schlussfolgerungen.* Aus sämmtlichen drei Abhandlungen, welche sich mit den gewöhnlich durchsichtigen, mit den absorbirenden und mit den totalreflectirenden anisotropen Medien

beschäftigten, ergab sich mit Nothwendigkeit der Schluss, *dass die beiden Bedingungsgleichungen:*

$$\text{(A)} \qquad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0,$$

oder in anderer Schreibart als Incompressibilitätsgleichung:

$$\text{(a)} \qquad \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0,^{1})$$

sowie:

$$\text{(B)} \qquad n_1^2 \frac{\Delta X}{\Delta x} + n_2^2 \frac{\Delta Y}{\Delta y} + n_3^2 \frac{\Delta Z}{\Delta z} = 0,$$

oder in anderer Schreibart als Ausdruck des Huygens'schen Princips:

$$\text{(b)} \quad m \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\frac{\Delta \xi}{\Delta x} + \frac{\Delta \eta}{\Delta y} + \frac{\Delta \zeta}{\Delta z}\right) - m'\left(\mathfrak{b}_1 \frac{\Delta \xi'}{\Delta x} + \mathfrak{b}_2 \frac{\Delta \eta'}{\Delta y} + \mathfrak{b}_3 \frac{\Delta \zeta'}{\Delta z}\right) = 0\ ^{2})$$

sich niemals widerstreiten, vielmehr stets miteinander verträglich sind und sich sogar gegenseitig ergänzen. Die erstere führte in Verbindung mit den Gleichungen (18) auf p. 547 zu den Attributen der Strahlrichtung, die letztere in Verbindung mit denselben Gleichungen zu denen der Normalrichtung. Auch liessen sich die Ausdrücke für die eine Richtung ohne Weiteres in die der anderen überführen. Gleichwohl konnte keine dieser beiden Bedingungen entbehrt werden, erst ihr Zusammenwirken ermöglichte die *vollständige* Lösung der bezüglichen Aufgaben.

Was nun das *correcte* Verhältniss der Gleichungen (a) und (b) betrifft, so sind darüber nur in der ersten Abhandlung einige Andeutungen gemacht worden. Diese sollen jetzt unter Wiederanknüpfung an durchsichtige Medien einigermaassen vervollständigt werden. Wir integriren Gleichung (a) mittels des Schwingungsausdruckes für Strahlwellen (Wellen von unendlich kleinem, nur die Aetherumgebung einer einzelnen Molecülreihe umfassenden Querschnitt):

$$\varrho = \mathfrak{A}_\varrho \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{n_\varrho \delta_\varrho}{\lambda}\right)$$

1) Vgl. Gl. (5) auf p. 528 u. 543. Die zweite der dort aufgeführten Gleichungen ist irrthümlich in die Arbeit hineingekommen und daher zu streichen. Vgl. Ketteler, Wied. Ann. **49.** p. 520. 1893.

2) Vgl. Gl. (6) auf p. 528 u. 543.

und erhalten so die Integralgleichung:

$$U_e u_s + V_e v_s + W_e w_s = 0. \tag{a'}$$

Dagegen sind in Gleichung (b) die für beliebig ausgedehnte Wellen (Normalwellen) geltenden Ausdrücke zu substituiren:

$$\varrho' = \mathfrak{A}'_e \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{n_n \delta_n}{\lambda} \right)$$

für die Körpertheilchen und:

$$\varrho_n = \mathfrak{A}_e \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{n_n \delta_n}{\lambda} \right)$$

für die Aethertheilchen. In diesen letzten Ausdrücken ändern sich x, y, z sprungweise um Δx, Δy, Δz, sofern eben diese Incremente als Projectionen des Abstandes benachbarter Molecüle aufzufassen sind. Es ist daher auch die Bezeichnung in Gleichung (b) selber entsprechend gewählt.

So ergiebt sich:

$$\text{(b')} \quad \begin{cases} m \mathfrak{A}_e (U_e u_n + V_e v_n + W_e w_n) \dfrac{\partial^2 \sin \varphi}{\partial t^2} \\ - m' \mathfrak{A}'_e (\mathfrak{b}_1 U_e u_n + \mathfrak{b}_2 V_e v_n + \mathfrak{b}_3 W_e w_n) \sin \varphi = 0, \end{cases}$$

unter φ die Phase verstanden.

Man kann in gewissem Sinne die Schwingungen der Gleichungen (a) und (a') als freie, dagegen die Schwingungen des ersten Gliedes der Gleichungen (b) und (b') als erzwungene bezeichnen, sofern in ersteren die Nichtausdehnbarkeit des *stetigen* Aethers, in letzteren das Senkrechtstehen einer gegebenen *gemischten* Bewegungsquantität auf einer gewissen Richtung zum Ausdruck kommt. Es widersprechen daher auch Gleichungen (b) und (b') nicht dem Incompressibilitätsprincip, denn wenn die linke Seite der Gleichung (a') gleich Null ist, kann es unmöglich das erste Glied der auf eine andere Fortpflanzungsrichtung (die mit Schwingung und Strahl in gleicher Ebene liegende Normale) bezogenen Gleichung (b') sein. Erst wenn man in derselben $\mathfrak{b}_1 = \mathfrak{b}_2 = \mathfrak{b}_3$ setzt, kann der eingeklammerte Factor verschwinden, und werden dann die Richtungen u_n, v_n, w_n und u_s, v_s, w_s identisch.

Die hier vorgetragene Auffassung hat sich schon in einem früheren Aufsatz von mir vorbereitet.[1]) Dagegen gelangt

1) Ketteler, Wied. Ann. **49**. p. 517. 1893.

neuerlich Hr. Drude[1]) zu einer anscheinend abweichenden Ansicht. Nach ihm soll „in Krystallen im allgemeinen nicht mehr die resultirende Strömung in Richtung der resultirenden Kraft fallen“ und daher soll „bei Krystallen *nicht mehr* wie bei isotropen Körpern die Gleichung (A), sondern *nur mehr die stets gültige* Gleichung (B) anwendbar sein“. Nun meine ich, wenn man in der Electricitätslehre niemals Anstand nimmt, den Stromröhren nach Bedürfniss einen endlich weiten oder unendlich engen Querschnitt zu geben, sollte man doch auch in der electromagnetischen Optik von den veralteten, jede Dispersion ausschliessenden Vorstellungen Fresnel's und Neumann's nicht länger ausgehen. Ich selbst habe übrigens schon 1873 den Begriff einer unendlich dünnen Lichtröhre (von Aether umgebenen Molecülreihe) auch für die analytische Behandlung gewisser Aberrationserscheinungen, also eines ziemlich heterogenen Gegenstandes, mit Erfolg verwerthen können.[2])

Wie noch bemerkt werden mag, ist die hier mitgetheilte dritte Abhandlung gerade durch Hrn. Drude's Aeusserung veranlasst worden; sie stimmt freilich in ihren Resultaten mit den vorhergehenden überein.

Zusatz. Zur weiteren Erläuterung meiner Bedenken gegen die vorstehenden Sätze mögen zunächst die beiden folgenden Definitionen in grösstmöglicher Schärfe wiederholt werden.

Unter einer „Normalwelle“ oder „normalen Gesammtwelle“ verstehe ich eine (kleine) *ideelle* Ebene von endlicher Ausdehnung, welche an der Stirn eines Bündels sich fortpflanzender „Strahlen“ mit deren Geschwindigkeit vorrückt, und welche mit der Strahlrichtung irgendwelchen Winkel (ϑ) bildet.

Unter einer „Strahlwelle“ dagegen verstehe ich eine unendlich kleine *physische* Ebene senkrecht zum „Strahle“, welche sich mit der Geschwindigkeit des Strahles ebenfalls an dessen Stirn verschiebt.

1) Drude, Physik des Aethers. Stuttgart 1894. p. 505.

2) Ketteler, Astronomische Undulationstheorie. Bonn 1873. p. 182 u. 218 (Nr. 14).

Als minimale Flächenausdehnung der Normalwelle mag für irgend einen Punkt der sogenannten Elementarwellenfläche die Berührungsellipse der Krümmungskreise, als maximale Flächenausdehnung der Strahlwelle dagegen eine Ellipse betrachtet werden, deren Durchmesser ein kleines Vielfaches der Amplitude eines einzigen, elliptisch schwingenden Molecüls sind.

Nun ist offenbar die Fortpflanzung von unendlich kleinen Wellebenen um ein einziges, im Inneren eines Krystalles gelegenes, spontan bewegtes Molecül, von welchem dann solche Wellebenen nach allen Richtungen ausgehen werden, eine einfachere Erscheinung als die um beliebig viele Molecüle, welche sich in einem gewissen gemeinschaftlichen Schwingungszustande befinden; es ist also auch die Fortpflanzung von Strahlwellen an sich einfacher als die von Normalwellen.[1]) Nichtsdestoweniger hat die ältere Optik den umgekehrten Weg eingeschlagen und auch mit Nothwendigkeit einschlagen müssen, sofern sie mit einem homogenen anisotropen Aether operirte und auf das Mitschwingen der Molecüle, an welche eben der Begriff der Strahlwelle anknüpft, verzichten musste. Fresnel und Neumann kannten keine anderen Wellen als Normalwellen mit Schwingungen in der (als mathematische Ebene gedachten) Wellebene.[2])

Als dann zunächst durch die Verdienste von Boussinesq und Sellmeier und sodann durch weitere Verfolgung der

---

1) Wohl jeder Docent wird sich der didaktischen Schwierigkeiten bewusst sein, welche die übliche Ableitung der Wellenfläche aus der Voraussetzung beliebig ausgedehnter ebener Wellen mit sich bringt. Oft wird wohl dabei auch die Frage vermieden, ob denn die Wellenfläche eine reelle physische Fläche oder eine bloss mathematische Abstraction ist.

2) Freilich hat 1876 schon Kirchhoff (Abhandl. der Berl. Akad. p. 55. — Vgl. auch Ketteler, Theor. Optik, p. 289), sich mit dem platten Umhüllungsverfahren nicht begnügend, die tiefere Wesenheit des Strahles durch eine geistreiche mechanische Betrachtung begründet. Ihm zufolge gelangt man zum Strahlbegriff mittels der Erwägung, dass der Erfahrung zufolge die Lichtbewegung auf der einen Seite einer Ebene bestehen kann, während auf der anderen Ruhe stattfindet, falls nämlich die Ebene dem Strahle parallel ist. Es muss also die Arbeit des Druckes, die auf die Elemente einer beliebigen, parallel dem Strahle genommenen Ebene von der einen Seite her ausgeübt wird, in jedem Augenblick verschwinden.

anomalen Dispersion die Berechtigung selbständiger Molecülschwingungen anerkannt wurde, erst da konnte die Frage aufgeworfen werden, ob denn auch die Molecüle parallel der sogenannten Wellebene oder in anderer Richtung ihre Schwingungen ausführen. Wird diese Frage in letzterem Sinne bejaht, so hört sofort die Wellebene auf, eine mathematische Ebene zu sein. Sofern nämlich selbst in durchsichtigen Medien die Aethertheilchen in der nächsten Umgebung der massigen Molecüle unmöglich geradlinige, sondern krummlinige Bahnen beschreiben, so ist es doch wahrscheinlich, wenn nicht sicher, dass ihre *mittlere* Schwingung geradlinig und der der Molecüle parallel ist. In *diesem* Sinn wird dann die Wellebene zu einem Aggregat unendlich vieler und unendlich kleiner Treppenflächen.

Das *Incompressibilitätsprincip* regulirt dann die Schwingungen jedes einzelnen Strahles für alle sich in dieser Richtung succedirende transversale Strahlwellen, und nichts steht im Wege, die allgemeinen Bewegungsgleichungen für diese Art der Fortpflanzung zu integriren. Man erhält so direct die Geschwindigkeitsfläche der Strahlen.

Das *Huygens'sche Princip* endlich, welches verlangt, dass auch die gesammte von aussen zugeführte Bewegungsquantität sich nach Ebenen gleicher Phase anordne, vereinigt die einzelnen Strahlwellen zu einer gemeinsamen Normalwelle. Diese Bedingung muss natürlich, völlig unabhängig von der molecularen Constitution, von jedem wellenfähigen Medium erfüllt werden, besteht sie ja doch ausschliesslich in der Statuirung der Solidarität der Schwingungen aller einzelnen Elemente desselben.

Die mathematische Formulirung des Huygens'schen Princips kann daher eine doppelte sein. *Geometrisch* folgt aus der Huygens'schen Construction die ebenso allgemeine wie einfache Gleichung:

$$n_n = \frac{n_.}{\cos \vartheta} = \frac{\sin e}{\sin r_n},$$

welche, nicht an die Schwingungsrichtung geknüpft, für alle denkbaren anisotropen Medien bestehen muss. *Analytisch* führt

andererseits Gleichung (b) für die normale Gesammtwelle zu den gleichen Gesetzen der Fortpflanzung wie Gleichung (a), und so wird denn begreiflich, dass dieselbe eine *zweite* Bedingung ist, welcher die Bewegungsgleichungen zu genügen haben. Auf dem einen oder anderen dieser Wege gelangt man zur Geschwindigkeitsfläche der Wellennormalen.

Münster i. W., im Juli 1895.

6. *Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien; von B. Galitzin.*

Zur Erklärung der Erscheinung, dass die charakteristischen Spectrallinien eines glühenden Gases bei Vermehrung der Dichte des ausstrahlenden Körpers und Steigerung der Temperatur etwas breiter werden (wenigstens eine Temperaturerhöhung diese Verbreiterung begünstigt) und zwar bei fortgesetztem Comprimiren in ein Banden- und schliesslich in ein continuirliches Spectrum übergehen sollen, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden.

Lippich[1]) betrachtet das Molecül eines Gases als ein schwingungsfähiges System, und würde man weiter annehmen, dass der Bau desselben so beschaffen ist, dass ihm zwei oder mehrere, aber wenig von einander verschiedene Schwingungsdauern zukommen, so könnte die Breite einer Spectrallinie wohl erklärt werden, nicht aber die thatsächlich eintretende *Verbreiterung* derselben beim Variiren der Druck- und Temperaturverhältnisse. Deshalb und in Hinsicht auf das Spectrum eines ideellen Gases, in welchem die Molecüle vollkommen freie elastische Systeme sein sollen, weist Lippich diese Erklärung zurück und sucht die Verbreiterung der Linien auf die translatorischen Bewegungen der Molecüle unter Anwendung des Doppler-Fizeau'schen Princips zurückzuführen. Diese Annahme gibt, wie leicht einzusehen ist, eine gute, wenn auch nicht vollständige Erklärung von dem Einflusse der Temperatur. In der That, je höher die Temperatur ist, desto grösser wird die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle und infolge dessen desto grösser auch die Aenderung der scheinbaren Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes. Es müsste aber die Ausbreitung einer Spectrallinie nach dieser Theorie auf beiden Seiten, zu grösseren und kleineren λ, gleichmässig erfolgen, was jedoch mit der Beobachtung nicht in vollem Einklange steht. Was den Einfluss des Druckes auf die Breite

1) Lippich, Pogg. Ann. **139.** p. 465. 1870.

einer Spectrallinie betrifft, so weiss die Lippich'sche Theorie, wenigstens für ein ideelles Gas, keine befriedigende Erklärung zu geben, was wohl von Lippich selbst anerkannt wird.[1]) Freilich macht er am Schlusse seiner Abhandlung darauf aufmerksam, dass, wenn ein Gas in seinem Verhalten vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz etwas abweicht, der Druck wohl einen Einfluss auf die Breite einer Spectrallinie ausüben kann.

Zöllner in seiner Abhandlung „Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase"[2]) geht von der Betrachtung der Kirchhoff'schen Gesetze über Emission und Absorption aus. Seine Resultate können kurz folgendermassen zusammengefasst werden.

Bedeute $E_{\lambda\sigma}$ die zur Wellenlänge λ gehörige Lichtmenge, welche von einem Gase von der Dichte σ von der Flächeneinheit senkrecht ausgestrahlt wird, E_λ und A_λ die entsprechenden auf die Einheit der Dichte bezogenen Emissions- und Absorptionsvermögen, so ist bekanntlich

$$E_{\lambda\sigma} = \left[1 - (1 - A_\lambda)^\sigma\right] \frac{E_\lambda}{A_\lambda},$$

wo $(E_\lambda / A_\lambda) = e$ das Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers bedeutet.

Ist $\sigma = 1$, so haben wir einfach $E_{\lambda\sigma} = E_\lambda$, d. h. eine merkliche Emission kann nur an den Stellen vorhanden sein, wo E_λ, folglich, da e als eine continuirliche Function von λ anzunehmen ist, auch A_λ merklich von Null verschieden ist. Dieser Fall entspricht einem stark ausgeprägten Linienspectrum.

Mit wachsendem σ convergirt, da A_λ kleiner als 1 ist, der vorige Ausdruck gegen seinen Grenzwerth e, welchen er für $\sigma = \infty$ annehmen würde; d. h. das Linienspectrum würde allmählich in ein continuirliches Spectrum übergehen, was nöthiger Weise eine vorangehende Verbreiterung der einzelnen Spectrallinien voraussetzt. Je grösser der Absorptionscoefficient ist, desto rascher convergirt voriger Ausdruck, desto grösser wird auch die Verbreiterung der Linien.

---

1) Lippich, L. c. p. 476.
2) Zöllner, Pogg. Ann. 142. p. 88. 1871.

Diese letzte Bemerkung ist von besonderer Wichtigkeit, da sie uns sofort über eine Asymmetrie in der Verbreiterung der Spectrallinien Aufschluss geben kann. Es wird nämlich eine Spectrallinie auf der Seite hauptsächlich sich ausbreiten, zu welcher ein stärkeres Absorptionsvermögen gehört, was mit den Beobachtungen an Natronlinien in Uebereinstimmung steht. Ausserdem wird, da bei einer Steigerung der Temperatur das Emissions- und folglich im Allgemeinen auch das Absorptionsvermögen wächst, ein discontinuirliches Spectrum durch Steigerung der Dichtigkeit um so schneller sich in ein continuirliches verwandeln, je höher die Temperatur des glühenden Gases ist.

Der hier beschriebenen Theorie schliesst sich auch Wüllner unmittelbar an, dem wir noch sehr viele Beobachtungen auf diesem Gebiete zu verdanken haben.[1])

Die erwähnte Theorie liefert also eine einfache Erklärung für die Verbreiterung der Spectrallinien bei Steigerung des Druckes und der Temperatur, sowie auch für eine etwaige Asymmetrie in den Hauptzügen der Erscheinung; es lassen sich jedoch Einwände gegen dieselbe erheben, welche weiter bei Besprechung der Kayser'schen Abhandlung näher erörtert werden mögen.

Lommel[2]) nimmt an, dass die Körperatome unter dem Einfluss einer periodisch erregenden Kraft bestimmte Schwingungen ausführen; die Kraft, welche ausserdem jedes Atom nach seiner Gleichgewichtslage zurückzieht, soll nach steigenden Potenzen der Verschiebung von der Gleichgewichtslage entwickelbar sein; weiter sollen die Körpertheilchen einen ihrer Geschwindigkeit proportionalen Widerstand erfahren. Integrirt man die Differentialgleichung, welche eine solche Bewegung darstellt, so gelangt man zu dem Resultat, dass die Körperatome theilweise gedämpfte Schwingungen ausführen und zwar dass die Eigenschwingung jedes Atoms sich durch folgende Function darstellen lässt:

$$Ne^{-kt} \cdot \sin(rt + \psi).$$

---

1) Wüllner, Wied. Ann. **8.** p. 590. 1879; **34.** p. 647. 1888; **38.** p. 619. 1889. Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. **2.** §§ 48, 49 und 50.

2) Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251. 1878.

Hierin bedeuten k die Dämpfungsconstante und $r = (2\pi/\tau)$, wenn τ die Periode der gedämpften Schwingung ist. Bedeute noch T die Periode, welche dem Atom, im Falle es ohne Widerstand schwingen könnte, eigen wäre, und ist dabei $p = (2\pi / T)$, so ergiebt sich

$$r^2 = p^2 - k^2,$$

also

$$\tau > T.$$

Das heisst, die dieser Schwingungszahl entsprechende Wellenlänge findet sich etwas gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben.

Gedämpfte sinusartige Schwingungen, d. h. pendelartige Schwingungen mit veränderlicher Amplitude sollen kein homogenes Licht darstellen; deshalb zerlegt Lommel vermittelst des Fourier'schen Satzes diese gedämpfte Schwingung in ein unendliches Continuum von ungedämpften pendelartigen Schwingungen von allen möglichen Schwingungszahlen von $-\infty$ bis $+\infty$, und gelangt zum folgenden Ausdruck:

$$e^{-kt} \sin(rt + \psi) = \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin[(r+z)t + \psi]}{k^2 + z^2}\, dz.$$

Aus dieser Formel würde unmittelbar folgen, dass das von einem unter dem Einflusse eines Widerstandes schwingenden Körperatom ausgestrahlte Licht nicht mehr homogen ist, sondern durch das Prisma in ein continuirliches Spectrum ausgebreitet wird, welches sich von der der Hauptschwingungszahl r entsprechenden Stelle aus nach beiden Seiten hin um so weiter ausdehnt, je grösser der Widerstandscoefficient k ist.

Für den vollkommenen Gaszustand nimmt Lommel $k = 0$ an, folglich muss das diesem Falle entsprechende Spectrum eine scharfe helle Linie enthalten. Mit wachsender Dichte des Gases soll k merklich werden, infolge dessen erleidet die helle Spectrallinie eine Verbreiterung nach der weniger brechbaren Seite hin.

Gegen die angeführte Theorie möchte ich folgende Einwände machen.

Um eine Verbreiterung der Spectrallinien unter der Einwirkung eines stärkeren Druckes zu erklären, ist man, wie

gesagt, genöthigt anzunehmen, dass k mit wachsender Dichte ebenfalls wächst, dass also der Widerstand, welchen ein Körperatom bei seinen Bewegungen erfährt, grösser wird. Stellt man sich auf den Standpunkt der kinetischen Gastheorie, so wird man jedoch kaum sich vorstellen können, wie eine solche Einwirkung des Druckes stattfinden kann; man wird wohl eher geneigt sein anzunehmen, dass, wenn man den Fall beträchtlicher Verdichtungen ausschliesst, bei grösseren Drucken die Körperatome ebenso frei schwingen können, wie im ideellen Gaszustande, wenigstens so lange das Boyle-Mariotte'sche Gesetz seine Gültigkeit behält. Was weiter den Einfluss der Temperatur betrifft, so giebt die Lommel'sche Theorie dafür keine Erklärung.

Die ganze Theorie stützt sich auf die Bewegung der *Körperatome* selber. Nun müssen dieselben, um überhaupt Lichtschwingungen erregen zu können, nach der erwähnten Theorie ungeheuer rasche Schwingungen ausführen, was doch schwerlich mit dem Begriffe von der Trägheit der Materie sich vereinigen lässt. Diese Schwierigkeit ist jedoch leicht zu beseitigen: man dürfte nur annehmen, das nicht das Atom oder Molecül selbst, sondern *etwas* in ihnen schwingt, eine Ansicht, welche in der electromagnetischen Lichttheorie wohl vertreten wird.

Stellt man sich auf den Standpunkt der letzterwähnten Theorie, so wird man wohl erkennen, dass der Grundsatz Lommel's, nämlich dass Lichtschwingungen gedämpfte Sinusschwingungen sind, als vollständig richtig anzusehen ist, da ein electromagnetisches Schwingungssystem infolge der Strahlung unbedingt eine gewisse Dämpfung erfahren soll. Nun würde aber in diesem Falle eine Dämpfung eben so bei einem Gase im ideellen, wie auch im stark verdichteten Zustande stattfinden, was jedoch der Annahme, dass k für ideelle Gase gleich Null sei, offenbar widersprechen würde.

Ausserdem möchte ich auf die folgende Schwierigkeit aufmerksam machen. Jedes körperliche Atom würde nach der erwähnten Theorie, wenn es sich selbst überlassen bliebe, in der That eine gedämpfte Lichtschwingung aussenden. Denkt man sich aber ein Gas im thermischen Gleichgewicht, indem der Verlust an Energie infolge der Strahlung immer durch

eine entsprechende Energiezufuhr ersetzt wird, was thatsächlich beim Leuchten der Gase in einer Geissler'schen Röhre stattfinden muss, so wird die Energie jedes einzelnen strahlenden Atoms im Mittel doch als constant anzunehmen; infolge dessen wird die Amplitude der Schwingung keine dauernde Schwächung erleiden können, d. h. die wahrnehmbare Strahlung müsste dieselben Eigenschaften besitzen, als ob sie wirklich von ungedämpften Schwingungen herstammte. Mit anderen Worten, beim thermischen Gleichgewicht müssen die Lichtschwingungen doch als *ungedämpft* betrachtet werden.

Weiter wäre noch folgendes zu bemerken. Wenn man auch eine Dämpfung zugeben würde, so fragt es sich noch, ob die Zerlegung einer gedämpften Schwingung in eine unendliche Anzahl ungedämpfter nach dem Fourier'schen Satze eine wirkliche physikalische Bedeutung besitzt; möglicherweise ist das nur ein mathemathischer Kunstgriff, eine mathematische Umformung, welche man nicht weiter physikalisch interpretiren darf. Auf jedem Falle ist eine Zerlegung von $-\infty$ an nicht gestattet, da negative Schwingungsperioden überhaupt keine physikalische Bedeutung haben können.[1])

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass, obgleich die Lommel'sche Theorie unmittelbar auf eine Asymmetrie in der Verbreiterung der Spectrallinien führt, dieselbe doch, wegen des Einflusses der Dämpfungsconstante k auf die Schwingungsperiode τ, *immer* zu Gunsten der weniger brechbaren Seite des Spectrums ausfallen wird, eine Thatsache, welche, obgleich sie meistens zutrifft, doch nicht mit allen Beobachtungen in Uebereinstimmung steht.[2])

In jüngster Zeit hat Jaumann selbständig eine Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien aufgestellt[3]), die jedoch in ihren Hauptzügen mit der Lommel'schen identisch ist. Die Grundannahme Jaumann's besteht darin, dass die Lichtemission unter starker Dämpfung erfolge. Diese gedämpfte Schwingung zerlegt er ebenfalls nach dem Fourier'schen Satze

1) Vgl. weiter unten Jaumann.

2) Vgl. Müller, Pogg. Ann. **150.** p. 311. 1873; Ebert, Wied. Ann. **34.** p. 68. 1888; Kayser, Wied. Ann. **42.** p. 316. 1891; Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. **2.** p. 307 und andere.

3) Jaumann, Wied. Ann. **53.** p. 832. 1894 und **54.** p. 178. 1895.

in ein unendliches Continuum ungedämpfter Sinusschwingungen von veränderlicher Amplitude; ein wesentlicher Unterschied gegen die Lommel'sche Behandlungsweise besteht jedoch darin, dass Jaumann die erwähnte Zerlegung nur für positive Schwingungsperioden ausführt, was ohne Zweifel physikalisch viel mehr begründet ist. Folglich ist auch der Einwand, welchen Jaumann in dieser Beziehung gegen die Lommel'sche Theorie erhebt, völlig berechtigt. Nun wird aber bei dieser neuen Zerlegung das Maximum der Amplitude nicht mehr wie bei Lommel bei der Periode der gedämpften Schwingung liegen, sondern zwischen dieser und der Periode der ungedämpften Schwingung sich befinden.

Da diese Theorie ebenso wie die Lommel'sche sich unmittelbar auf die Grundannahme einer gedämpften Sinusschwingung stützt, so wären die Einwände, welche gegen die Lommel'sche Theorie erhoben sind, auch auf die Jaumann'sche Erklärungsweise sofort auszudehnen, freilich mit Ausnahme derjenigen Bemerkung, welche sich auf die Unzulässigkeit negativer Schwingungszahlen bezieht.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass Jaumann den absoluten Werth der Dämpfungsconstante für einige Fälle berechnet hat und für dieselbe eine relativ sehr grosse Zahl findet. Die emittirten Lichtschwingungen würden also sehr rasch verklingen, was jedoch mit der Möglichkeit, Interferenzen bei grossen Gangunterschieden herzustellen, im Widerspruch stehen würde. Um ähnliche Schwierigkeiten zu beseitigen, ist Jaumann in der That genöthigt, eine besondere Excitationsursache zu betrachten, welcher er eine bestimmte Periode zuschreibt. Diese Hypothese steht in nahem Zusammenhang mit dem, was ich früher gesagt habe, nämlich, dass bei Herstellung des Gleichgewichtszustandes durch beständige Zufuhr von Energie die gedämpften Schwingungen doch als ungedämpft erscheinen werden; ein Verklingen derselben wäre folglich nicht zu befürchten und hohe Interferenzen doch völlig herstellbar.

Wir haben schon gesehen, dass eine Erklärung der Erscheinung der Verbreiterung der Spectrallinien, nämlich die, welche von Lippich herrührt, sich auf die Anwendung des Doppler-Fizeau'schen Princips stützt. Dieselben Ansichten

wurden auch von Lord Rayleigh[1]) und Pfaundler[2]) vertreten. Nun hat sich Ebert[3]) die Aufgabe gestellt, die Resultate dieser Theorie mit den Beobachtungen zu vergleichen. Bedeute u die mittlere Geschwindigkeit der leuchtenden Gasmolecüle, V die Geschwindigkeit des Lichtes, so erkennt man leicht, dass die Breite b einer zur Wellenlänge λ gehörigen Spectrallinie sich unter Anwendung des Doppler-Fizeau'schen Princips durch folgende Formel darstellen lässt:

$$b = 2\lambda \cdot \frac{u}{V}.$$

Diese Formel gibt einen unteren Werth für die Ausbreitung einer Spectrallinie, erstens, weil u die *mittlere* aus der kinetischen Gastheorie sich ergebende Geschwindigkeit der Molecüle bedeutet, in der That aber auch grössere Geschwindigkeiten unter den Molecülen vorkommen werden; zweitens, weil die wechselseitige Einwirkung benachbarter Molecüle, die sich in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden, bei diesen Betrachtungen vernachlässigt wird. Diese Wechselwirkung muss jedoch die Periode, welche jedem Theilchen im Freien zukommt, beeinflussen, abändern und folglich eine weitere Verbreiterung der Linien herbeiführen. Diese Bemerkung Ebert's ist von besonderer Wichtigkeit, und ich komme auf dieselbe bald wieder zurück. Ausserdem hat Ebert bei der Berechnung der Spectralbreiten für die Temperatur des leuchtenden Gases, von welcher u unmittelbar abhängt, relativ kleine Werthe genommen: so z. B. die Temperatur des leuchtenden Wasserstoffes einfach gleich 0° C. gesetzt.

Um näheren Aufschluss über die thatsächliche aus den Beobachtungen sich ergebende Breite einer Spectrallinie zu haben, hat Ebert die Methode der hohen Interferenzen angewandt. Bei Vergleichung der beobachteten und aus der Theorie berechneten Spectralbreiten ergiebt sich, dass obgleich nach dem Vorhergesagten die berechneten Breiten nur untere Grenzen darstellen sollten, dieselben doch viel grösser aus-

1) Lord Rayleigh, Nature 8. p. 474. 1873.
2) Pfaundler, Wien. Ber. 76 (II). p. 852. 1877.
3) Ebert, Wied. Ann. 36. p. 466. 1889.

fallen, als die in Wirklichkeit beobachteten. Der Unterschied ist sogar so bedeutend, dass man mit Ebert gezwungen ist anzunehmen, dass obgleich das Doppler-Fizeau'sche Princip für die Bewegung ganzer leuchtender Massen sich als gültig erwiesen hat, sie doch nicht ohne weiteres auf die Bewegung der einzelnen Molecüle angewandt werden darf.

Dieses Resultat beweist also, dass die Anwendung des erwähnten Princips zur Erklärung der Verbreiterung der Spectrallinien unzulässig ist; auf andere mögliche Einwände habe ich schon bei der Betrachtung der Lippich'schen Theorie aufmerksam gemacht.

Kayser unterwirft in seiner Abhandlung [1]) die Zöllner-Wüllner'sche Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien einer scharfen Kritik und stellt derselben die Moleculartheorie gegenüber, welche freilich nur angedeutet, aber noch keineswegs ausgebildet ist.

Der Haupteinwand Kayser's besteht darin, dass man das Entstehen eines Bandenspectrums aus einem Linienspectrum mit an anderen Stellen auftretenden Helligkeitsmaxima nur unter gewissen Annahmen bezüglich der Absorptionscoefficienten und des Einflusses der Temperatur aus der Zöllner-Wüllner'schen Theorie abzuleiten im Stande ist. Ohne solche Annahmen könnten, nach Kayser, Lichtmaxima bei zunehmender Dicke nie verschwinden. Diese Voraussetzungen würden jedoch bei constanter Dicke und Dichte der strahlenden Schicht und bei veränderlicher Temperatur zu solchen Resultaten führen, die man mit den Beobachtungsthatsachen wohl schwerlich in Einklang zu bringen vermöchte.

Was die Moleculartheorie betrifft, so führt sie die Verbreiterung der Spectrallinien unmittelbar auf die während des Stosses der Molecüle erzwungenen Schwingungen zurück. Bei zunehmender Dichte, wenn die Temperatur niedrig genug ist, können weiter die Molecüle sich zu verschiedenen Complexen gruppiren und folglich complicirtere Schwingungen aussenden, wodurch eventuell neben dem Linienspectrum das Bandenspectrum auftreten kann. Das verschiedene Aussehen des Spectrums würde sich also durch eine gegenseitige Einwirkung

1) Kayser, Wied. Ann. **42.** p. 310. 1891.

der Molecüle und durch eine Veränderung derselben erklären lassen.

Wir haben schon erwähnt, dass auch Ebert auf den Zusammenhang zwischen Spectralbreite und erzwungenen Schwingungen aufmerksam gemacht hat.

Einen wichtigen Beleg für diese Moleculartheorie sieht Kayser in den Versuchen von Jannsen[1]) über das Absorptionsspectrum von Sauerstoff. Jannsen untersucht nämlich den Einfluss von Dicke und Dichte auf das Aussehen des Absorptionsspectrums von Sauerstoff und findet, dass Dicke und Dichte nicht mehr unter allen Umständen äquivalent sind, was doch meistens in der Zöllner-Wüllner'schen Theorie vorausgesetzt wird. Nach der Moleculartheorie sollten bei zunehmender Dicke die Absorptionslinien dunkler werden, und zwar soll die Dunkelheit proportional der Dicke wachsen; bei zunehmender Dichte aber, wo also die Bildung von Molecularcomplexen begünstigt wird, muss die Dunkelheit rascher als die Dichte zunehmen, eine Thatsache, die an den Beobachtungen des Bandenspectrums des Sauerstoffs ihre volle Bestätigung findet. Die Beobachtungen von E. Wiedemann[2]) über die Durchlässigkeit von Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol für Licht deuten ebenfalls auf einen complicirteren Bau des Molecüls bei niedrigen Temperaturen hin. Die Möglichkeit des Auftretens von Molecularcomplexen wird auch kaum bestritten; dieselbe wird ja durch die zahlreichen Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Dampfdichten in vollkommen genügender Weise bewiesen.

Die Moleculartheorie gibt also im grossen und ganzen in sehr einfacher und befriedigender Weise die Beobachtungsthatsachen wieder, ohne dass wir jedoch einen näheren Aufschluss über das Entstehen dieser erzwungenen Schwingungen erhalten.

Lockyer[3]) führt das verschiedene Aussehen des Spectrums auf die Wechselwirkung und Dissociation der Elemente, also wieder auf ähnliche moleculare Vorgänge zurück.

---

1) Jannsen, Compt. rend. **102.** p. 1352. 1886.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41.** p. 299. 1890.

3) Lockyer, Studien zur Spectralanalyse p. 109. 157 u. ff. Leipzig 1879; Proc. Roy. Soc. **21.** p. 287. 1873.

Fasst man das, was hier von den verschiedenen Theorien gesagt ist, zusammen, so sieht man, dass gegen die drei Theorien, welche die Verbreiterung der Spectrallinien auf: 1. die translatorischen Bewegungen der Molecüle (Lippich), 2. die Kirchhoff'schen Gesetze (Zöllner, Wüllner), 3. die Dämpfung beim Ausstrahlen (Lommel, Jaumann) zurückführen, beträchtliche Einwände erhoben werden können. Man wird deshalb auch wohl zugeben müssen, dass durch keine dieser drei Theorien die wahre und *einzige* Ursache der Verbreiterung der Spectrallinien angegeben wird; möglicherweise kann ein Zusammenwirken dieser Ursachen stattfinden und dadurch die etwaige Verbreiterung der Linien begünstigt werden, doch können sie nicht für sich die Hauptrolle in der Erklärung dieser Erscheinung beanspruchen. Ganz anders steht es mit der Moleculartheorie; diese könnte eventuell die verschiedenen Thatsachen in sehr einfacher und ungezwungener Weise darstellen, allein es ist diese Theorie noch gar nicht ausgebildet, obgleich sie höchst wahrscheinlich der Wirklichkeit viel mehr als die übrigen Theorien entspricht.

Im Folgenden sei der Versuch gemacht, die mathematischen Grundlagen dieser Moleculartheorie zu entwickeln, um alsdann die Ergebnisse derselben mit den Beobachtungen zu vergleichen.

Die Grundlage der hier darzulegenden Entwickelungen bildet die electromagnetische Lichttheorie.

Die Spectralanalyse lehrt uns unmittelbar, dass die Molecüle verschiedener Körper bestimmte Lichtschwingungen aussenden, welche durch die ihnen entsprechende Periode charakterisirt sind. Nun sind aber nach der electromagnetischen Lichttheorie Lichtschwingungen vollständig identisch mit electromagnetischen Schwingungen, folglich müssen die leuchtenden Molecüle selbst als Erreger von solchen Schwingungen, nach Art eines Hertz'schen Vibrators oder Resonators, betrachtet werden, welchem also eine ganz bestimmte Periode zukommt, die von den charakteristischen Eigenschaften des Resonators selbst unmittelbar abhängt.[1]) Wir brauchen dabei keine besondere

1) Vgl. z. B. Garbasso u. Aschkinass, Wied. Ann. **53.** p. 534. 1894; Lebedew, Wied. Ann. **52.** p. 639. 1894.

Voraussetzung über die Gestalt eines solchen molecularen Resonators zu machen. Es handelt sich nur darum, bei Anwendung der Principien der electromagnetischen Lichttheorie auf moleculare Gebilde die bekannten Grundgleichungen der electromagnetischen Schwingungen auf die leuchtenden Molecüle selbst zu übertragen.

Bedeute nun C die Capacität unseres electromagnetischen Resonators, L seinen Selbstinductionscoefficienten, R seinen Widerstand, Q die zur Zeit t vorhandene Ladung und $i = -dQ/dt$ die zu diesem Zeitmoment gehörige Stromstärke, so wird bekanntlich zwischen diesen Grössen die folgende Gleichung bestehen:

$$iR = \frac{Q}{C} - \frac{d(iL)}{dt}. \tag{1}$$

Integrirt man diese Gleichung, so erhält man, da L als constant anzusehen ist, unter einer gewissen Beschränkung bezüglich der Grösse von R gedämpfte Schwingungen sowohl für die Stromstärke i, wie auch für die Electricitätsmenge Q.[1]) Diese Dämpfung, welche von dem Widerstand des Resonators unmittelbar abhängt, steht im inneren Zusammenhang mit der Joule'schen Wärme. Wir wissen freilich recht wenig von dem Bau und den charakteristischen Eigenschaften der Molecüle, doch müssen wir annehmen, dass *in* denselben keine Joule'sche Wärme auftreten kann, da nach der mechanischen Wärmetheorie die Wärme selbst als die mechanische *Bewegung* der kleinsten Theilchen der Materie aufzufassen ist. In den Molecülen, besser gesagt den Atomen, welche völlig unzerlegbar sein sollen, können also solche Wärmebewegungen gar nicht stattfinden, folglich kann auch *in denselben* keine Joule'sche Wärme sich entwickeln, und wir sind deshalb gezwungen für diesen Fall R einfach gleich Null zu setzen. Diese Annahme enthält nichts neues, sie ist nur eine Anwendung des Wärmebegriffes auf moleculare Gebilde und findet auch Platz in der Ampère'schen Theorie des Magnetismus. Der Umstand, dass $R = 0$ ist, bedeutet jedoch gar nicht, dass die electromagnetischen Schwingungen ganz ohne Dämpfung er-

1) Vgl. z. B. Mascart et Joubert, Leçons sur l'électricité et le magnétisme. 1. p. 583. 1882.

folgen. Im Gegentheil, es muss nothwendigerweise, wenn ein solcher Resonator sich selbst überlassen wird, eine Dämpfung stattfinden, aber nicht wegen der Entwickelung von Joule'scher Wärme, sondern infolge der electromagnetischen Strahlung. Diese Art Dämpfung wird in der Gleichung (1) jedoch gar nicht berücksichtigt, und wir brauchen es auch gar nicht, da wir unsere Betrachtungen nur auf den Fall beschränken, wo das leuchtende Gas sich im thermischen Gleichgewicht befindet, wo also die Dämpfung infolge der Strahlung durch eine beständige Zufuhr von Energie von irgend einer Quelle, welche wir nicht näher zu untersuchen brauchen, vollständig compensirt wird, also die mittlere electromagnetische Energie der Molecüle selbst als constant betrachtet werden darf.

Aus diesem Grunde können und sogar *müssen* wir von einer Dämpfung vollständig absehen, worauf ich schon bei der Betrachtung der Lommel'schen Theorie aufmerksam gemacht habe. Die Annahme einer solchen Dämpfung ist ja auch gar *nicht nothwendig*, um eine etwaige Verbreiterung der Spectrallinien zu erklären; die electromagnetische Theorie schreibt in der That, wie wir gleich sehen werden, diese Verbreiterung ganz anderen Ursachen zu.

Setzen wir in der Gleichung (1) $R = 0$ und integriren dieselbe, so erhalten wir für die Periode τ der electromagnetischen Schwingung die bekannte Thomson'sche Formel

$$\tau = 2\pi\sqrt{CL}.$$

Wir haben die Grössen C als Capacität und L als Selbstinductionscoefficienten bezeichnet, um immer einen physikalischen Begriff vor Augen zu haben; hätte man aber irgend welche Zweifel bezüglich der Richtigkeit dieser Auffassung für sehr rasche electromagnetische Schwingungen [1]), so könnte man C und L einfach als zwei charakteristische Constanten des Resonators betrachten, die bei unserer Annahme bezüglich R die Periode der Schwingung vollständig bestimmen.

Da τ sehr klein ist, für die Natronlinie etwa gleich $2 . 10^{-15}$ Sec., so muss auch das Product CL sehr klein sein,

1) Vgl. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 81. 1891; Vaschy, Compt. rend. **119.** p. 1198. 1894.

wobei wir aber den Betrag von C und L einzeln an dieser Stelle gar nicht zu untersuchen brauchen.

Wäre ein solcher molecularer Resonator allein vorhanden, so würde er Licht von einer ganz bestimmten Wellenlänge aussenden, und wir bekämen ein Spectrum mit einer *scharfen* hellen Linie.

Nun wollen wir aber von jetzt an annehmen, dass wir zwei moleculare Resonatoren haben. Dieselben werden sich gegenseitig beeinflussen und zwar um so stärker, je kleiner ihre gegenseitige Entfernung ist.[1]) Der Allgemeinheit halber wollen wir annehmen, dass dieses zweite Molecül andere Eigenschaften als das erste besitzt; die entsprechenden ihm zugehörigen Grössen seien durch C', L', Q' und i' bezeichnet. Zu der Gleichung (1) kommt jetzt noch ein Glied hinzu, welches von der wechselseitigen Einwirkung beider Stromkreise unmittelbar abhängt. Bezeichnet man mit M den wechselseitigen Inductionscoefficienten, so erhält man, da eine Entwickelung von Joule'scher Wärme in beiden Kreisen nach dem Vorhergesagten nicht stattfindet, folgende zwei Gleichungen:

$$(2) \qquad \begin{cases} \frac{Q}{C} - \frac{d(iL)}{dt} - \frac{d(i'M)}{dt} = 0 \\ \frac{Q'}{C'} - \frac{d(i'L')}{dt} - \frac{d(iM)}{dt} = 0 \end{cases}$$

In diesen Gleichungen werden directe electrostatische Wirkungen vernachlässigt und ausserdem die molecularen Dimensionen im Vergleich zu den Wellenlängen so klein angenommen, dass man in einem gegebenen Moment in den verschiedenen Theilen des molecularen Resonators die gleiche Stromstärke voraussetzen darf.[2]) Diese kleinen Resonatoren befinden sich fortwährend in fortschreitenden und rotirenden Bewegungen, folglich muss M ebenfalls eine veränderliche Grösse sein und zwar bei relativ gleicher gegenseitiger Lage der Resonatoren einfach eine Function ihrer Entfernung r.

---

1) Der Einfachheit wegen können wir die Molecüle in erster Annäherung als Punktgebilde auffassen und folglich von einer *Entfernung der Molecüle* sprechen.

2) Die Wellenlänge des violetten Lichtes ist gleich 0,00004 cm, während die Dimensionen der Molecüle kaum 0,00000001 cm übersteigen sollen. (Vgl. F. Exner, Exner's Repertorium 21. p. 446. 1885.)

Nun erfolgen aber die Lichtschwingungen mit ausserordentlicher Geschwindigkeit, für Natronlicht etwa mit 500 Billionen Schwingungen in der Secunde, und da weiter die mittlere Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung der Molecüle nach der kinetischen Gastheorie kaum 3—4 km übersteigen kann, so darf man die Entfernung r während einer ganzen Anzahl von Lichtschwingungen als constant betrachten. Da also M nur von langsam veränderlichen Parametern abhängt[1]), so kann man bei der Integration der Gleichungen (2) M einfach als constant voraussetzen.

Differentiirt man unter dieser Annahme beide Gleichungen (2) einmal nach t, so erhält man, da L, C und L', C' wirklich als constante Grössen anzusehen sind, folgende zwei Differentialgleichungen:

$$i + C L \frac{d^2 i}{dt^2} + CM \frac{d^2 i'}{dt^2} = 0. \tag{3}$$

$$i' + C'L' \frac{d^2 i'}{dt^2} + C'M \frac{d^2 i}{dt^2} = 0. \tag{4}$$

Wir wollen noch der Kürze halber folgende Bezeichnungen einführen:

$$\begin{cases} \alpha = CL, & \beta = CM, \\ \alpha' = C'L, & \beta' = C'M. \end{cases} \tag{5}$$

Aus der Gleichung (3) setzen wir $d^2 i' / dt^2$ in Gleichung (4) ein; es folgt:

$$i' = \frac{1}{\beta} \left[\alpha' i + (\alpha\alpha' - \beta\beta') \frac{d^2 i}{dt^2} \right].$$

Differentiirt man diese Gleichung zweimal nach t und bringt das Resultat in die Gleichung (3), so bekommt man folgende Differentialgleichung vierter Ordnung, welche nur eine von den gesuchten Stromstärken enthält:

$$(\alpha\alpha' - \beta\beta') \frac{d^4 i}{dt^4} + (\alpha + \alpha') \frac{d^2 i}{dt^2} + i = 0. \tag{6}$$

Die andere Stromstärke i' muss offenbar einer ganz gleich gestalteten Gleichung genügen, nur dass an Stelle von i jetzt i' zu treten hat.

---

1) Vgl. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Electricität und des Lichtes 1. p. 14 u. ff. 1891.

Setzen wir $i = e^{zt}$, so ergiebt sich aus (6):

$$(\alpha\alpha' - \beta\beta')\, z^4 + (\alpha + \alpha')\, z^2 + 1 = 0 . \tag{7}$$

Hieraus folgt:

$$z^2 = \frac{-(\alpha + \alpha') \pm \sqrt{(\alpha + \alpha')^2 - 4(\alpha\alpha' - \beta\beta')}}{2(\alpha\alpha' - \beta\beta')}$$

$$= -\frac{(\alpha + \alpha') \mp \sqrt{(\alpha - \alpha')^2 + 4\beta\beta'}}{2(\alpha\alpha' - \beta\beta')} .$$

Da $\alpha\alpha' - \beta\beta' = CC'(LL' - M^2)$ immer positiv ist, so werden beide Grössen z^2 negativ, folglich alle vier Wurzeln der Gleichung (7) imaginär.

Setzen wir:

$$\begin{cases} k_1 = \dfrac{1}{2(\alpha\alpha' - \beta\beta')} \left[\alpha + \alpha' - \sqrt{(\alpha - \alpha')^2 + 4\beta\beta'} \right] \\ k_2 = \dfrac{1}{2(\alpha\alpha' - \beta\beta')} \left[\alpha + \alpha' + \sqrt{(\alpha - \alpha')^2 + 4\beta\beta'} \right] \end{cases} \tag{8}$$

und ausserdem noch:

$$\begin{cases} \tau_1 = \dfrac{2\pi}{\sqrt{k_1}} \\ \tau_2 = \dfrac{2\pi}{\sqrt{k_2}} , \end{cases} \tag{9}$$

so ergeben sich die Integrale der Differentialgleichungen (3) und (4) in folgender Gestalt:

$$\begin{cases} i = A \sin\left(2\pi \dfrac{t}{\tau_1} + \varphi_1\right) + B \sin\left(2\pi \dfrac{t}{\tau_2} + \varphi_2\right) \\ i' = A' \sin\left(2\pi \dfrac{t}{\tau_1} + \varphi_1'\right) + B' \sin\left(2\pi \dfrac{t}{\tau_2} + \varphi_2'\right), \end{cases} \tag{10}$$

wo A, A', B, B', φ_1, φ_1', φ_2 und φ_2' gewisse Constanten sind, auf deren physikalische Bedeutung und deren Zusammenhang wir hier nicht näher einzugehen brauchen.

Wäre zwischen beiden Resonatoren keine Wechselwirkung vorhanden, wäre also $M = 0$, so würde das erste Molecül Licht von der Schwingungsdauer $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$, das zweite von der Schwingungsdauer $\tau' = 2\pi\sqrt{C'L'}$ aussenden. In Wirklichkeit aber werden beide Resonatoren sich gegenseitig beeinflussen, infolge wessen jetzt erzwungene Schwingungen auftreten und

die eigene Schwingungsperiode (im freien Zustande) jedes Resonators etwas abgeändert wird: τ verwandelt sich in τ_1 und τ' in τ_2. Ausserdem wird jedes Molecül Licht nicht mehr von einer einzigen bestimmten Wellenlänge aussenden, sondern es treten für jedes Molecül zwei Spectrallinien auf, welche den erzwungenen Schwingungsperioden τ_1 und τ_2 entsprechen.

Wir haben bis jetzt vorausgesetzt, dass die beiden von uns betrachteten molecularen Resonatoren verschiedene Eigenschaften besitzen. Nun sind aber für unseren Zweck am wichtigsten die Vorgänge in einem einfachen, aus gleich gebauten Molecülen bestehenden Gas, und wollen wir also von jetzt an diese vereinfachende Voraussetzung einführen und dem entsprechend $C = C'$ und $L = L'$ setzen.

Man könnte wohl glauben, dass in diesem Falle auch $\tau_1 = \tau_2$ wäre; das ist jedoch gar nicht der Fall, wie wir sofort sehen werden.

Setzt man $C = C'$ und $L = L'$, so folgt aus den Gleichungen (5), dass $\alpha = \alpha'$ und $\beta = \beta'$ ist und ausserdem aus den Gleichungen (8)

$$k_1 = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

und

$$k_2 = \frac{1}{\alpha - \beta}.$$

Folglich werden mit Rücksicht auf die Gleichungen (9)

$$\tau_1 = 2\pi\sqrt{C(L + M)},$$
$$\tau_2 = 2\pi\sqrt{C(L - M)}.$$

Es ergiebt sich also, dass, obgleich beide Molecüle ganz identische Eigenschaften besitzen, durch die gegenseitige Einwirkung derselben doch erzwungene Schwingungen hervorgerufen und die eigenen Schwingungsperioden abgeändert werden, und zwar wird jedes Molecül zwei Schwingungen aussenden; für die eine derselben wird die Schwingungsdauer grösser, für die andere kleiner als die freie, eigene Schwingungsperiode $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$.

Es folgt hieraus, dass unter der gegenseitigen Einwirkung zweier Molecüle die zur Schwingungsdauer τ gehörige Spectrallinie in zwei Linien zerfallen muss, welche auf beiden Seiten

der ursprünglichen Linie liegen und deren Entfernung um so grösser wird, je grösser M, je kleiner also die Entfernung der Molecüle selbst wird.

Nun lässt es sich aber weiter zeigen, dass, wenn man zwei gleichartige Molecüle betrachtet, wo also $\alpha = \alpha'$ und $\beta = \beta'$ wird, die Gleichungen (10), welche die Stromstärken in beiden Kreisen darstellen, eine bedeutende Vereinfachung erfahren. Es wird nämlich in diesem Falle

$$A' = A$$

und

$$B' = -B,$$

wobei B *im Allgemeinen*, d. h. für nicht zu kleine Entfernungen r der Molecüle, bedeutend kleiner als A ausfällt.

Auf den Beweis dieses Satzes möchte ich in dieser Abhandlung weiter nicht eingehen. [1])

Es folgt hieraus, dass die beiden Linien, in welche die ursprüngliche Linie, wie oben gesagt, zerfällt, nicht gleiche Intensitäten besitzen. Diejenige Schwingung, für welche die Periode $\tau_1 > \tau$ wird, also die entsprechende Linie *gegen das rothe Ende* des Spectrums verschoben wird, fällt nämlich im Allgemeinen viel intensiver aus, als diejenige, welche einer kleineren Wellenlänge entspricht.

Uebertragen wir diese Betrachtungen auf ein Gas, welches aus einer sehr grossen Anzahl gleichgebauter Molecüle besteht, wobei die mittlere Entfernung zweier benachbarten Molecüle so gross ist, dass wir ihren gegenseitigen Einfluss vernachlässigen können, so muss, wenn thermisches Gleichgewicht hergestellt ist, Folgendes eintreten. Wenn irgend zwei Molecüle während ihrer Bewegung einander genügend nahe kommen, so werden in ihnen erzwungene Schwingungen wachgerufen, die bei fortwährend sich änderndem r alle möglichen Doppelperioden durchlaufen werden: von τ_1 und τ_2 gleich τ, was einer grossen Entfernung der Molecüle entspricht, bis zu den Grenzwerthen, die τ_1 und τ_2 annehmen können, und welche der kleinsten Entfernung zwischen den Molecülen entsprechen, die

1) Vgl. meinen Aufsatz „Ueber die Molecularkräfte und die Elasticität der Molecüle", Bull. de l'Ac. Imp. des Sc. de St.-Pétersbourg 3. Heft 1. Juni.

bei der Bewegung derselben unter den herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen überhaupt vorkommen kann. Da wir es hier mit einer grossen Anzahl von Molecülen zu thun haben, die fortwährend in ihre gegenseitige Wirkungssphäre treten und dieselbe verlassen, so können diese erzwungenen Schwingungen durch Superposition eine gewisse Intensität erlangen und wahrnehmbar sein, was eine Verbreiterung der entsprechenden Spectrallinie zur unmittelbaren Folge haben wird. Die Breite einer Spectrallinie ergiebt sich somit als eine nothwendige Folge der gegenseitigen Einwirkung der sich bewegenden Gasmolecüle, wobei man bei diesen Betrachtungen von irgend welcher Dämpfung vollständig absehen kann.

Die hier dargestellte Theorie bietet nicht nur eine Erklärung für die Breite einer Spectrallinie, sondern sie gibt auch andere diese Erscheinung betreffende Thatsachen wieder.

Erstens, was eine Asymmetrie in der Verbreiterung der Spectrallinien betrifft, so sieht man leicht ein, dass im Allgemeinen infolge der Kleinheit von B im Vergleich zu A diejenigen erzwungenen Schwingungen, welche eine grössere Schwingungsdauer als τ haben, viel intensiver ausfallen werden, was zur Folge eine mehr hervortretende Verbreiterung der Spectrallinie im Allgemeinen nach dem weniger brechbaren Theil des Spectrums haben wird, was mit der Beobachtung in voller Uebereinstimmung steht. Es sind bekanntlich aber Ausnahmen vorhanden, wo eine Spectrallinie sich mehr nach der Seite der kleineren Wellen ausbreitet, welcher Fall von dieser Theorie ebenfalls berücksichtigt wird, da unter Umständen B grösser als A ausfallen kann.

In Bezug auf die Wirkung einer Temperaturerhöhung ergiebt sich ferner Folgendes. Je höher die Temperatur steigt, desto grösser wird die mittlere fortschreitende Geschwindigkeit der Molecüle; bei constanter Dichte werden folglich auch die Molecüle öfters zusammentreffen, die Intensität des von den erzwungenen Schwingungen herrührenden Lichtes wird also zunehmen, und es wird ausserdem bei der höheren Temperatur auch die Energie der Strahlung grösser sein. Beide Ursachen begünstigen die wahrnehmbare Verbreiterung der Linien, denn die verschiedenen emittirten Schwingungen, welche theilweise sehr schwach sein können, nehmen jetzt an Helligkeit zu.

Ausserdem können noch bei grösseren Geschwindigkeiten die Molecüle eventuell tiefer in ihre gegenseitigen Wirkungssphären hineingerathen, was schon eine directe Verbreiterung der Spectrallinien herbeiführen wird. Alle diese Folgerungen der Theorie stehen mit den Beobachtungsthatsachen in keinem Widerspruch.

Der Einfluss der Dichte ist nach dieser Theorie ebenfalls leicht vorauszusehen.

Denkt man sich um irgend ein Molecül des Gases eine Kugel vom Radius r beschrieben, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein anderes Molecül in diese Kugel hineintritt, um desto grösser, je grösser der Radius r ist; für sehr kleine r ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Entfernung zwischen zwei sich zusammentreffenden Molecülen unter r sinkt, ebenfalls sehr gering; da aber die Intensität in den verschiedenen Theilen einer ausgebreiteten Spectrallinie wesentlich davon abhängt, wie viel Molecüle die zu diesen Theilen gehörigen Schwingungen aussenden, so muss die Helligkeit gegen die Ränder einer Spectrallinie allmählich abnehmen. Lässt man jetzt den Druck, welchem das Gas ausgesetzt ist, also die Dichte desselben grösser werden, so wird die Anzahl Molecüle, welche bei ihren Bewegungen sich bis auf die Entfernung r nähern, also bestimmte Schwingungen aussenden, immer grösser werden; folglich müssen verschiedene Theile der Spectrallinie, welche früher unsichtbar waren, jetzt zum Vorschein kommen, was eine weitere Verbreiterung der Spectrallinie zur Folge haben wird in voller Uebereinstimmung mit den Beobachtungsthatsachen. Also je grösser die Dichte des Gases ist, desto breiter wird die entsprechende Spectrallinie.

Setzt man die Compression des Gases weiter fort, so können neue Erscheinungen hervortreten. Es können sich nämlich bei starken Compressionen Molecularcomplexe bilden, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, welche das Zusammenballen der Molecüle begünstigen; auf jeden Fall wird durch Vermehrung der Dichte die Anzahl von Molecularcomplexen, welche höchst wahrscheinlich in grösserem oder geringerem Maasse immer in einem Gas vorhanden sind, jetzt in der Volumeneinheit des betrachteten Gases grösser werden. Nun muss aber, wenn zwei Molecüle sich zu einem Molecular-

complex vereinigt haben, ihre gegenseitige Entfernung recht klein sein, folglich müssen die erzwungenen Schwingungen in einem solchen Complex in recht bedeutender Weise von den Schwingungen im freien Zustand abweichen; es werden also ganz neue Linien auftreten können, welche von einer Veränderlichkeit der Molecüle selbst bedingt sind, eine Thatsache, welche nach Kayser und anderen im unmittelbaren Zusammenhang mit der Entstehung des Bandenspectrums steht.

Setzt man die Compression noch weiter bis zu den äussersten Grenzen fort, so wird der mittlere Abstand benachbarter Molecüle schon so klein, dass man die wechselseitige Einwirkung derselben nicht mehr vernachlässigen darf. Es müssen dann höchst complicirte Vorgänge stattfinden: die Molecüle werden sich gegenseitig beeinflussen und massenhafte erzwungene Schwingungen hervorrufen; die Spectrallinien breiten sich dabei noch weiter aus, ausserdem werden neue Molecularcomplexe sich bilden und im Resultate scheint es, als ob im Spectrum alle Schwingungen vorhanden wären, d. h. wir bekommen ein *continuirliches* Spectrum. Nach dieser Auffassungsweise, welche freilich nichts neues enthält, muss also ein sehr stark comprimirtes Gas und aus denselben Gründen ein glühender fester Körper ein continuirliches Spectrum aussenden.

Wir sehen also, dass die verschiedenen Erfahrungsthatsachen bezüglich der Verbreiterung der Spectrallinien durch diese Theorie der molecularen Resonatoren in ganz befriedigender Weise wiedergegeben werden.[1])

Diese ganze Theorie muss jedoch offenbar nur gewissermaassen als eine erste Annäherung an die Wirklichkeit angesehen werden, da wir der Einfachheit wegen von vornherein vorausgesetzt haben, dass unser freier molecularer Resonator nur Schwingungen von einer einzigen Periode $\tau = 2\pi\sqrt{CL}$ auszusenden vermag; in der That aber senden auch verdünnte Gase mehrere Linien aus. Diese Vereinfachung hat jedoch keine wesentliche Bedeutung, so dass sie die Allgemeinheit der hier dargelegten Betrachtungen kaum beeinträchtigt,[2]) da es uns hauptsächlich nur darauf ankam, die Erscheinung der

1) Man sehe auch Ebert, Wied. Ann. **34.** p. 89 u. 90. 1888.
2) Vgl. Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 267. 1878.

erbreiterung *irgend einer*, aber doch völlig bestimmten Spectral-
nie und die diese Verbreiterung bedingenden Umstände
eoretisch etwas näher zu verfolgen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in folgen-
r Weise zusammenfassen:

1. Von den verschiedenen zur Erklärung der Verbreiterung
r Spectrallinien vorgeschlagenen Theorien ist die Molecular-
eorie vorzuziehen, denn gegen die Theorien, welche sich auf
s Doppler-Fizeau'sche Princip, auf die Kirchhoff'schen
esetze und auf die Dämpfung der Strahlung stützen, können
hebliche Einwände gemacht werden.

2. Die Molecular theorie gestattet eine Ausbildung auf
ctromagnetischer Grundlage (Theorie der molecularen Reso-
toren).

3. Die Verbreiterung der Spectrallinien ist eine Folge
r erzwungenen Schwingungen, welche bei dem Zusammen-
effen der beweglichen Molecüle wachgerufen werden.

4. Die verschiedenen, auf die Verbreiterung der Spectral-
nien sich beziehenden Thatsachen, wie: 1. die asymmetrische
erbreiterung der Linien, 2. der Einfluss der Temperatur
nd 3. der Einfluss des Druckes, lassen sich aus der ange-
ührten Theorie unmittelbar folgern und zwar in voller Ueber-
instimmung mit den Resultaten der directen Beobachtungen.

7. *Gestalt und Gleichgewicht der Meereswellen; von Willy Wien.*

Die folgenden Untersuchungen schliessen sich unmittelbar an die von Helmholtz gegebene Theorie[1]) von Wind und Wellen an. In den dort ausgeführten numerischen Rechnungen hatten sich Fehler gezeigt, so dass Helmholtz mir eine Prüfung dieser Zahlen auftrug. Es ergaben sich hierbei auch in den analytischen Entwickelungen einige Rechenfehler, welche die Ergebnisse in einzelnen Punkten veränderten. Diese Abweichungen von seinen Resultaten erkannte Helmholtz an, als ich ihm die Ergebnisse meiner Rechnungen vorlegte und er beabsichtigte in seinen gesammelten Abhandlungen einen berichtigenden Zusatz aufzunehmen, da der Druck der Abhandlung selbst bereits vollendet war. Diese Aufnahme musste dann unterbleiben, als Helmholtz bald darauf erkrankte und sie nicht mehr selbst besorgen konnte.

Indessen bleibt die wesentliche Folgerung der Helmholtz'schen Untersuchung richtig, dass es Wellen gibt, die bei genügender Windstärke eine grössere Stabilität besitzen als die Strömung bei ebener Grenzfläche, denn wir können in der That Wellenformen finden, die einen geringeren Energievorrath besitzen, als bei ebener Grenzfläche vorhanden sein würde, wenn wir auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen Rücksicht nehmen.

Ausser den Entwickelungen, die zu diesen Schlüssen nothwendig sind, gebe ich noch diejenigen, welche die Abhängigkeit der Wellenformen von den Geschwindigkeiten der Luft und der Wellen und den Einfluss geringer Wassertiefe auf die Ausbildung der Wellen ergeben. Ein Theil dieser Untersuchungen ist bereits früher in etwas anderer Form veröffentlicht.[2]) Nicht nur in der Frage nach den bei den Wasser-

1) Helmholtz, Ueber atmosphärische Bewegungen. Sitzungsber. d. Berl. Akad. p. 761—780. 1889. Ges. Abh. **3.** p. 309. Die Energie der Wogen und des Windes. Sitzungsber. d. Berl. Akad. p. 853—872. 1890. Ges. Abh. **3.** p. 333.

2) Sitzungsber. d. Berl. Akad. 14. Juni 1894; 4. April 1895.

wellen herrschenden Gesetzen liegt ein wesentliches Ziel dieser Arbeiten, sondern auch in der Anwendung auf die dynamischen Vorgänge der Atmosphäre. Nach der Helmholtz'schen Theorie müssen an der Grenze verschieden erwärmter Luftschichten Wellen entstehen, sobald die Strömungen eine gewisse Grösse erreicht haben und die Wellenberge werden dann oft als Wolkenbildungen sichtbar.

Man kann nun bei sehr niedrigen Wellen eine Beziehung zwischen den Dichtigkeiten der beiden Luftschichten, den Strömungsgeschwindigkeiten in grosser Entfernung von den Wogen und der Wellenlänge ableiten, so dass eine dieser Grössen aus den anderen berechnet werden kann.

Bei höheren Wellen treten bei verschiedener Grösse der Strömungsgeschwindigkeiten merkliche Unterschiede in der Form ein, sodass es nicht aussichtslos erscheint, aus der Beobachtung der Wellenformen auf die Werthe der Strömungen zu schliessen. Sind die Luftwogen nicht zu weit von der Erdoberfläche entfernt, so müssen bei grossen Werthen der Wellenlänge auch in der Nähe des Bodens noch die Einflusse der Wellenbildung merklich werden und Aenderungen des Luftdruckes bedingen. Auch diese Verhältnisse werden sich durch die Analyse vollständig übersehen lassen.

1.

Die Voraussetzungen der Theorie sind folgende: Es sind zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichte über einander gelagert, beide strömen im unendlichen mit constanten Geschwindigkeiten horizontal. Die Flüssigkeiten sind reibungslos und ohne Wirbel. Die horizontale Strömung der oberen Flüssigkeit bezeichnen wir mit a_1, die der unteren mit $-a_2$. Nehmen wir beide entgegengesetzt gerichtet an, so können wir dem ganzen System eine Geschwindigkeit a_2 beilegen; hierdurch bringen wir die tiefen Schichten des unteren Mediums zur Ruhe, während die absolute Geschwindigkeit des oberen Mediums $a_1 + a_2$, die der Wellen a_2 ist. Das Coordinatensystem ist mit den Wellen als fest verbunden und ausserdem sind alle Bewegungen parallel der Ebene der xy zu denken.

Für die *Wellenformen* ist das Hinzufügen dieser gemeinsamen Geschwindigkeit a_2 von keinem Einfluss, wohl aber für

die Energie des Systems. Die Gestalt der Wellen hängt nur von den Werthen der Geschwindigkeiten a_1 und a_2 ab. Die Bewegungen des Systems sind im übrigen in Bezug auf das Coordinatensystem stationär.

Ausser der Bedingung, dass die Flüssigkeiten im Unendlichen horizontal strömen, ist noch die zu erfüllen, dass die Trennungslinie Strömungslinie für *beide* Flüssigkeiten ist. Diese Forderung muss mathematisch genau erfüllt werden, weil selbst ein geringes Uebereinandergreifen der angrenzenden Stromlinien beider Flüssigkeiten physikalisch die Bedeutung des Hineinpressens der einen in die andere haben würde, wodurch unendliche Druckkräfte entstehen müssten.

Die Bedingung der Gleichheit des Druckes an beiden Seiten der Oberfläche soll dagegen nach dem Vorgange von Helmholtz durch die Herstellung convergenter Reihen erfüllt werden, in denen die Coefficienten der ersten Glieder zum Verschwinden gebracht werden. Es werden demnach alle Grössen als Functionen zweier Variabeln ausgedrückt, von denen die eine in der Oberfläche constant ist. Die verticale Coordinate bezeichnen wir mit x, die horizontale mit y, die Beschleunigung durch die Schwere mit g, das Geschwindigkeitspotential mit φ, mit ψ die Function, die einer Constanten gleichgesetzt die Strömungslinien angiebt und die wir als Strömungsfunction bezeichnen wollen.

Der Index 1 bezieht sich immer auf die obere, 2 auf die untere Flüssigkeit.

Es werden nun $x + iy$ und $\psi + i\varphi$ als eindeutige Functionen von $\vartheta + i\eta$ dargestellt; $\eta = h$ ist die Gleichung der Oberfläche. Den hydrodynamischen Gleichungen ist hierdurch genügt und es muss noch an der Oberfläche ψ constant sein und dort, wo die constante horizontale Strömung stattfinden soll, müssen ψ und x constant sein. Die Druckgleichung lautet:

$$\text{const.} = (s_1 - s_2) g x + \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial N}\right)^2 \frac{s_1}{2} - \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial N}\right)^2 \frac{s_2}{2},$$

wo N die Normale bezeichnet. Ferner ist:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial y},$$

$$\frac{\partial x}{\partial \eta}\frac{\partial x}{\partial \vartheta}+\frac{\partial y}{\partial \eta}\frac{\partial y}{\partial \vartheta}=0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}+\frac{\partial \eta}{\partial y}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}=0,$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)^2=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2}, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial N}\right)^2=\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2.$$

In der Trennungslinie ist $\psi = \text{const.}$, $\eta = h$, also:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}=0.$$

$$\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2\right]_{\eta=h}=\frac{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \eta}\right)^2}{\left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2_{(\eta=h)}}.$$

Der Zusammenhang zwischen den Variabeln $x+iy$ und $\vartheta+i\eta$ wird durch eine dritte Variable $\sigma+\tau i$ vermittelt, die durch die Gleichung:

$$e^{n(x+iy)}=\sigma+\tau i$$

definirt ist. Die Beziehung zwischen $\sigma+\tau i$ und $\vartheta+\eta i$ ist im allgemeinen nicht durch eine ganze rationale Function darstellbar. Um die Druckgleichung zu erfüllen, muss diese Beziehung auch durch eine Reihenentwickelung dargestellt werden. Diese Reihe convergirt immer stärker als die Reihe:

$$\begin{aligned} n(x+iy) &= \log(\sigma+\tau i) = \log(1+u)+F(\vartheta+\eta i) \\ &= F(\vartheta+\eta i)+u-\tfrac{1}{2}u^2+\tfrac{1}{3}u^3+\ldots, \end{aligned}$$

wo F eine lineare Function von $\vartheta+\eta i$ ist.

Für die Genauigkeit der Rechnung gibt die Convergenz der logarithmischen Reihe den Ausschlag.

Im allgemeinen lässt sich nx auf die Form bringen:

$$(1)\quad \begin{cases} nx = \text{const.}+\eta+\mathfrak{A}_1 e^{-\eta}\cos\vartheta+\frac{\mathfrak{A}_2}{2}e^{-2\eta}\cos 2\vartheta+\ldots, \\ \qquad +\mathfrak{B}_1 e^{\eta}\cos\vartheta+\frac{\mathfrak{B}_2}{2}e^{2\eta}\cos 2\vartheta+\ldots, \\ ny = \text{const.}-\vartheta+\mathfrak{A}_1 e^{-\eta}\sin\vartheta+\frac{\mathfrak{A}_2}{2}e^{-2\eta}\sin 2\vartheta+\ldots, \\ \qquad -\mathfrak{B}_1 e^{\eta}\sin\vartheta-\frac{\mathfrak{B}_2}{2}e^{2\eta}\sin 2\vartheta-\ldots. \end{cases}$$

Ferner setzen wir in den meisten Fällen:

$$\begin{aligned} \frac{\psi_1+i\varphi_1}{b_1} &= -n(x+iy)+\mathfrak{A}_1 e^{-h}\frac{\cos(\vartheta+\eta i)}{\cos hi}+\frac{\mathfrak{A}_2}{2}e^{-2h}\frac{\cos 2(\vartheta+\eta i)}{\cos 2hi}+\ldots, \\ &\quad +\text{const.} \qquad +\mathfrak{B}_1 e^{h}\frac{\cos(\vartheta+\eta i)}{\cos hi}+\frac{\mathfrak{B}_2}{2}e^{-2h}\frac{\cos 2(\vartheta+\eta i)}{\cos 2hi}+\ldots, \end{aligned}$$

also:

$$(2)\quad \begin{cases} \frac{\psi_2}{b_2} = -nx + \mathfrak{A}_1 e^{-h}\frac{\cos\vartheta\cos\eta i}{\cos hi} + \frac{\mathfrak{A}_2}{2}e^{-2h}\frac{\cos 2\vartheta\cos 2\eta i}{\cos 2hi} + \ldots, \\ \quad + \text{const.} + \mathfrak{B}_1 e^{h}\frac{\cos\vartheta\cos\eta i}{\cos hi} + \frac{\mathfrak{B}_2}{2}e^{2h}\frac{\cos 2\vartheta\cos 2\eta i}{\cos 2hi} + \ldots. \end{cases}$$

Für $\eta = h$ wird $\psi_2 = 0$, die eine Bedingung an der Oberfläche ist erfüllt, wenn dort $\eta = h$ wird. Ferner wird:

$$\frac{1}{b_2}\frac{\partial\psi_2}{\partial\eta} = -1 + (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{B}_1)\frac{\cos\vartheta}{\cos hi} + (\mathfrak{A}_2 - \mathfrak{B}_2)\frac{\cos 2\vartheta}{\cos 2hi} + \ldots.$$

h hat immer einen positiven Werth. Die $\mathfrak{B}$ sind daher stets erheblich kleiner als die $\mathfrak{A}$. Wird also das Glied mit $\cos 3\vartheta$ vernachlässigt, so entscheidet die Grösse der Glieder:

$$\frac{2\mathfrak{A}_3}{\cos 3hi} + \frac{\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2}{\cos hi\cos 2hi},$$

$$2(\mathfrak{A}_3 e^{-3h} - \mathfrak{B}_3 e^{3h}) + (\mathfrak{A}_1 e^{-h} - \mathfrak{B}_1 e^{h})(\mathfrak{A}_2 e^{-2h} - \mathfrak{B}_2 e^{2h})$$

im Vergleich zur Einheit über die Genauigkeit der Rechnung. Die Constante n bestimmt die Wellenlänge, und zwar ist im allgemeinen $n = 2\pi/\lambda$, für die Functionen aber, bei denen die Coefficienten der Reihenentwickelung nur gerade Indices enthalten, ist die Periode π daher $n = \pi/\lambda$.

Für den Raum der unteren Flüssigkeit ist $\eta < h$, deshalb convergirt die Reihe (2) immer. Für $x = -\infty$ wird:

$$\frac{\psi_2}{b_2} = -nx, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial x} = -nb_2 = -a_2.$$

Im Unendlichen strömt die Flüssigkeit mit der constanten Geschwindigkeit a_2. Wir setzen nun:

$$\mathfrak{P} = \frac{n s_1 a_1^2}{g(s_2 - s_1)}, \quad \mathfrak{Q} = \frac{n s_2 a_2^2}{g(s_2 - s_1)},$$

dann wird die Druckgleichung:

$$C\left(\left(\frac{\partial x}{\partial\eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial\eta}\right)^2\right) = x\left[\left(\frac{\partial x}{\partial\eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y_2}{\partial\eta}\right)^2\right] + \frac{\mathfrak{P}}{2a_1^2}\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial\eta}\right)^2 - \frac{\mathfrak{Q}}{2a_2^2}\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial\eta}\right)^2.$$

Die im Werthe von x vorkommende Constante kann noch zu C hinzugenommen werden und kommt daher bei der Erfüllung der Druckgleichung nicht in Betracht.

Wenn g positiv gerechnet wird, wirkt die Schwere in der Richtung der negativen x, dann muss bei stabilem Gleichgewicht $s_2 > s_1$ sein. Wir können aber auch die obere Flüssig-

keit als die dichtere annehmen, wenn gleichzeitig $-g$ für g gesetzt wird. Beziehen wir dann wieder den Index 2 auf die dichtere Flüssigkeit, so haben wir die Indices zu vertauschen und erhalten dann eine Vertauschung von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{Q}$.

Die seitliche Begrenzung des betrachteten Raumes wird durch zwei in der Entfernung einer Wellenlänge senkrecht laufende Linien der xy-Ebene bestimmt. Wegen der Periodicität der Wellenbewegung müssen die Geschwindigkeiten an diesen Linien dieselben Werthe annehmen. Es wird also verlangt, dass:

$$\psi_y = \psi_{y+\lambda}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x_y} = \frac{\partial \psi}{\partial x_{y+\lambda}}$$

sind. Diese Gleichungen ersetzen die sonst nöthigen Grenzbedingungen, dass entweder ψ oder $\partial\psi/\partial x$ an diesen Grenzlinien vorgeschriebene Werthe besitzen. Die Gleichungen sind erfüllt, wenn ψ, $\partial\psi/\partial\eta$, $\partial x/\partial\eta$, $\partial y/\partial\eta$ periodisch nach der Wellenlänge sind. Wenn die Wellenform gegeben ist, so ist die Bewegung hierdurch vollständig bestimmt; wenn aber die horizontalen Strömungen allein vorgeschrieben sind, so können mehrere Wellenformen auftreten, von denen aber eine die grösste Stabilität besitzt. Hierbei muss aber immer die Eindeutigkeit aller Functionen vorausgesetzt werden.

2. Die Energie der Wellen.

Helmholtz hat in seiner Abhandlung über die Energie der Wellen nachgewiesen, dass der Zustand des Gleichgewichtes stationärer Wogen mit der Bedingung verknüpft ist, dass die Gesammtenergie des Systems bei vorgeschriebenen Werthen der Horizontalströmung einen Grenzwerth annimmt. Diese Bedingung, die mit der physikalischen Forderung, dass der Druck auf beiden Seiten der Trennungsfläche gleichen Werth besitzt, identisch ist, ergiebt stabiles Gleichgewicht, wenn die Energie ein absolutes Minimum erreicht.

Die Werthe der lebendigen Kräfte der oberen und unteren Flüssigkeit sind

$$L_1 = \frac{s_1}{2} \int\int \left[\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial y}\right)^2 \right] dx\, dy,$$

$$L_2 = \frac{s_2}{2} \int\int \left[\left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial y}\right)^2 \right] dx\, dy.$$

Wir setzen an der Trennungslinie beider Flüssigke $\psi_1 = \psi_2 = 0$, an den horizontalen Grenzlinien $\psi_1 = \mathfrak{p}_1$, $\psi_2 =$ Wir führen nun der Allgemeinheit wegen eine dritte hori tale Geschwindigkeit a_3 ein, um auch den Fall fortlaufe Wellen bei gleichzeitiger Strömung des dichteren Medium den tieferen Schichten mit einzuschliessen.

In Bezug auf das Coordinatensystem hat dann die o Flüssigkeit die Horizontalströmung a_1, die untere die schwindigkeit $a_3 - a_2$. Geben wir dann dem ganzen Sy die Geschwindigkeit a_2, so ist die absolute Geschwindi

der oberen Flüssigkeit $a_1 + a_2$,
der unteren Flüssigkeit a_3,
der Wellen a_2.

Da die Geschwindigkeiten nur als Quadrate eingehe kann a_1 oder $a_3 - a_2$ das Zeichen wechseln, ohne die Resu zu beeinflussen. Wir erhalten dann Wellen, die in entge gesetzter Richtung laufen wie der Wind.

Bezeichnen wir die Entfernungen der horizontalen G linien von der y-Axe mit $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ und integriren übe Länge einer Welle, so findet sich

$$L_1 = \tfrac{s_1}{2} \lambda \{\mathfrak{p}_1 (a_1 + 2 a_2) + a_2^2 \mathfrak{H}_1\},$$

$$L_2 = -\tfrac{s_2}{2} \lambda \{\mathfrak{p}_2 (a_3 + a_2) - a_2^2 \mathfrak{H}_2\}.$$

Wir setzen nun

$$(3) \qquad \mathfrak{p}_1 = a_1 (\mathfrak{H}_1 - r_1), \quad -\mathfrak{p}_2 = (a_3 - a_2)(\mathfrak{H}_2 - r_2).$$

Dann ist

$$(4) \qquad \begin{cases} L_1 = \tfrac{s_1}{2} \lambda \{\mathfrak{H}_1 (a_1 + a_2)^2 - (a_1 + 2 a_2) a_1 r_1\}, \\ L_2 = \tfrac{s_2}{2} \lambda \{\mathfrak{H}_2 a_3^2 - (a_3^2 - a_2^2) r_2\}. \end{cases}$$

Die Glieder, die den Factor r enthalten, bedingen die änderung der lebendigen Kräfte, die von der Wogenbil herrührt. Hierbei ist die Lage der y-Axe dadurch festge dass sie in die ebene Oberfläche des Wassers fällt,

keine Wellen vorhanden sind. Dies wird durch die Gleichung ausgesprochen:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\partial y}{\partial \vartheta} x \, d\vartheta = 0. \tag{5}$$

Hierdurch wird die additive Constante im Werthe von x bestimmt. Die gesammten, auf der Strecke einer Welle vorhandenen Flüssigkeitsmengen sind dann $s_1 \lambda \mathfrak{H}_1$ und $s_2 \lambda \mathfrak{H}_2$. Man kann die Gleichungen (4) auch aus den Schwerpunktssätzen ableiten. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der beiden Flüssigkeiten in der Richtung der x ist Null, in der Richtung der y gleich $\mathfrak{p}/\mathfrak{H}$, die Gesammtenergie ist

$$\mathfrak{p}_1 a_1 \frac{s_1}{2} \lambda$$

für die obere Flüssigkeit, also die lebendige Kraft der Bewegung relativ zum Schwerpunkt

$$\frac{s_1}{2} \lambda \left(\mathfrak{p}_1 a_1 - \mathfrak{H}_1 \left(\frac{\mathfrak{p}_1}{\mathfrak{H}_1} \right)^2 \right).$$

Geben wir jetzt dem Schwerpunkt die Geschwindigkeit a_3 hinzu, so ist jetzt die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung

$$\frac{s_1}{2} \lambda \left(\frac{\mathfrak{p}_1}{\mathfrak{H}_1} + a_3 \right)^2 \mathfrak{H}_1 ,$$

durch Addiren beider ergiebt sich L_1 und ebenso L_2 für $a_3 = 0$.

Setzen wir in den Gleichungen (4) $a_3 = 0$, so wird

$$L_2 = -\frac{s_2 \lambda}{2} a_2^2 r_2 .$$

Da L_2 stets positiv sein muss, so darf r_2 nicht negativ werden; dasselbe gilt von r_1.

Setzen wir nun in (4) $a_2 = 0$, so sehen wir unmittelbar, *dass die lebendigen Kräfte durch die Wogenbildung stets verringert werden müssen, wenn die Wogen selbst nicht fortschreiten.*

Diese Folgerung lässt sich allgemein ziehen, ohne auf die Gestalt der Wellen näher einzugehen. Durch die Wogenbildung wird aber potentielle Energie neu hinzutreten, die bei ebener Grenze nicht vorhanden ist, und die weitere Frage ist

nun, ob unter Umständen die Verminderung der lebendigen Kräfte grösser ist, als die gebildete potentielle Energie.

Der Werth der potentiellen Energie ist

$$F = \frac{(s_2 - s_1)g}{2} \int_0^{2\pi} x^2 \frac{\partial y}{\partial \vartheta} d\vartheta. \tag{6}$$

Eine Entscheidung dieser letzten Frage ist ohne näheres Eingehen auf die einzelnen Wellenformen nicht möglich.

3. Abbildung durch elliptische Coordinaten.

Wir setzen

$$e^{n(x+yi)} = \sigma + \tau i = 2a[\cos(\vartheta + \eta i) - \cos\varepsilon],$$

wo a und ε reelle Constanten sind. In der $\sigma\tau$-Ebene sind die Linien $\eta = \text{const.}$ Ellipsen, $\vartheta = \text{const.}$ Hyperbeln. Der Anfangspunkt der Coordinaten liegt in der Entfernung $\cos\varepsilon$ vom Mittelpunkt der Kegelschnitte. $\eta = h$ ist die Trennungslinie beider Flüssigkeiten, $e^h + e^{-h}$ und $e^h - e^{-h}$ sind die Axen dieser Ellipse in der $\sigma\tau$-Ebene.

Für die obere Flüssigkeit sei nun

$$\psi_1 + i\varphi_1 = -b_1 h - i b_1 (\vartheta + \eta i),$$

wo b_1 eine Constante bezeichnet. Für $\eta = h$ wird $\psi_1 = 0$, für $\eta = \infty$ wird

$$-\log a + n x = \eta = \frac{\psi_1}{b_1} + h, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = n b_1 = a_1$$

der Horizontalströmung der oberen Flüssigkeit. Für $\vartheta = \varepsilon$, $\eta = 0$ wird

$$n x = \log 2a + \log(\vartheta - \varepsilon) + \log\sin\varepsilon.$$

Durch Bildung der logarithmischen Reihe ergiebt sich

$$n(x + y i) = \log a + \eta - i\vartheta - 2\sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=\infty} \frac{e^{\mathfrak{a} i(\vartheta+\eta i)}}{\mathfrak{a}} \cos\mathfrak{a}\varepsilon.$$

Berücksichtigt man die Gleichung (2) und vernachlässigt alle Glieder höherer Ordnung als e^{-2h}, so kann man die Druckgleichung auf die Form bringen

$$a_0 + a_1\cos\vartheta + a_2\cos 2\vartheta = 0.$$

Durch Nullsetzen der Coefficienten erhält man die Gleichungen, aus denen noch die Constante C zu eliminiren ist. Setzen wir noch $(1/\cos h\, i) = \zeta$, so erhalten wir als Resultat die beiden Gleichungen

$$(7) \qquad \begin{cases} 1 - \zeta^2 \cos^2 \varepsilon - \mathfrak{P} - \mathfrak{Q}(1 - \frac{1}{2}\zeta^2) = 0, \\ 2\cos^2 \varepsilon + 1 - \mathfrak{Q}(4\cos^2 \varepsilon - \zeta^2) = 0. \end{cases}$$

Die Wellenhöhe ist

$$H = \frac{\lambda}{2\pi} \log\left(\frac{1 + \zeta \cos \varepsilon}{1 - \zeta \cos \varepsilon}\right).$$

Will man Wellen gleicher Höhe vergleichen, so muss für sie

$$\cos^2 \varepsilon\, \zeta^2 = \frac{1 + \mathfrak{Q}\,\zeta^2}{4\,\mathfrak{Q} - 2}\,\zeta^2$$

denselben Werth haben.

Aus der Bedingung (5) ergiebt sich

$$\log a + h = 2\, e^{-2h} \cos^2 \varepsilon + e^{-4h} \cos^2 2\varepsilon + \ldots$$

Für

$$\eta = x = \infty$$

wird

$$\mathfrak{p}_1 = a_1 \left(\mathfrak{H}_1 - \frac{\lambda}{2\pi}\left(\log a + h\right)\right),$$

also ist

$$(8) \qquad r_1 = \frac{\lambda}{2\pi}\{2\, e^{-2h} \cos^2 \varepsilon + e^{-4h} \cos^2 2\varepsilon + \ldots\}.$$

Aus (2) folgt

$$(9) \quad r_2 = \frac{\lambda}{2\pi}\left\{2\cos^2 \varepsilon \left(\frac{e^{-h}}{\cos h\, i} - e^{-2h}\right) + \cos^2 2\varepsilon \left(\frac{e^{-2h}}{\cos 2h\, i} - e^{-4h}\right) \ldots\right\}.$$

Der Werth der potentiellen Energie wird

$$F = \frac{\lambda^2 g\,(s_2 - s_1)}{4\pi^2}\{e^{-2h} \cos^2 \varepsilon + e^{-4h}(3\cos^4 \varepsilon - 3\cos^2 \varepsilon + \tfrac{1}{4}) \ldots\}.$$

Der Unterschied im Energievorrath bei ebener Grenzfläche von dem bei ruhenden Wellen wird durch die Grösse bestimmt

$$(10) \qquad \frac{s_1\, \lambda\, a_1^2\, r_1}{2} + \frac{s_2\, \lambda\, a_2^2\, r_2}{2} - F = D.$$

Ist D positiv, so ist der Energievorrath bei ebener Gren grösser. Wir können in unserem Falle D schreiben

$$(10a)\quad \left\{\begin{aligned} D &= \frac{\lambda^3(s_2-s_1)g}{4\pi}\Big\{r_1\mathfrak{P}+r_2\mathfrak{Q}-\frac{\lambda}{\pi}\{e^{-2h}\cos^2\varepsilon \\ &\quad + e^{-4h}[3(\cos^4\varepsilon-\cos^2\varepsilon)+\tfrac{1}{4}]\}\Big\} \\ &= \frac{g\lambda^3(s_2-s_1)e^{-4h}}{4\pi^2}\{\cos^2\varepsilon+4\cos^4\varepsilon-20\cos^6\varepsilon\}. \end{aligned}\right.$$

D ist positiv, wenn $\cos\varepsilon < 0{,}5875$, sonst negativ.

Nun ist aber nach (7)

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\cos^2\varepsilon} - \zeta^2\left(\cos^2\varepsilon - \frac{1}{4} + \frac{1}{16\cos^4\varepsilon}\right) - \frac{\zeta^4}{16\cos^2\varepsilon}\left(1+\frac{1}{2\cos^2\varepsilon}\right).$$

Da $\mathfrak{P}$ nicht negativ werden darf, so muss, weil auch ζ^2 kleine Grösse ist, $\cos^2\varepsilon > \frac{1}{2}$, also $\cos\varepsilon > 0{,}7071$ sein. Es also D bei den nach diesem System möglichen Wellen im negativ; diese Wellen besitzen einen grösseren Energievorr als die Strömung bei ebener Grenze. Der Unterschied indessen erst bei Berücksichtigung der Glieder von der nung von e^{-2h} in der Druckgleichung auf, bei ganz niedri Wellen fällt er fort.

4. Lemniscatische Abbildung.

Es sei

$$\sigma + \tau i = Z = \sqrt{w+1}.$$

Die Riemann'sche Fläche der complexen Variabeln w zweiblättrig mit einem Verzweigungspunkte $w=-1$ und ei $w=\infty$. Den Kreisen in der w-Ebene entsprechen Lemnisc in der Z-Ebene. Dem unteren Blatte entsprechen die n tiven Theile der Z-Ebene, dem oberen die positiven. D eine einwerthige Function von w sein muss, so wird es w so abgebildet, dass den beiden Blättchen ein Blatt entspri ohne dass die Beziehung zwischen Lemniscaten und Kre zu gelten aufhört. Durch die Abbildung

$$\zeta = \frac{w+1}{w+a^4}$$

wird zunächst der erste Verzweigungspunkt in den Mittelp

$\zeta = 0$ des Kreises der ζ-Ebene gelegt, da den Kreisen der w-Ebene wieder Kreise der ζ-Ebene entsprechen. Setzen wir dann

$$\mathfrak{z} = \sqrt{\zeta},$$

so entspricht den beiden Blättern der ζ-Ebene ein Blatt der $\mathfrak{z}$-Ebene. Den Kreisen der ζ-Ebene entsprechen wieder Kreise der $\mathfrak{z}$-Ebene. Durch die Gleichung $\mathfrak{z} = e^{i(\vartheta + i\eta)}$ wird erreicht, dass der Geraden $\eta = \text{const.}$ ein unendlich oft wiederholter Umlauf des Kreises in der ζ-Ebene entspricht.

Die Abbildung gilt aber nicht für das äussere, sondern nur für das innere Gebiet der Kreise und Lemniscaten, die nicht über ein bestimmtes Gebiet hinausgehen. Es entspricht nämlich das Blatt der Z-Ebene und das der $\mathfrak{z}$-Ebene demselben Doppelblatt der w-Ebene mit dem Verzweigungspunkt -1. Aber der zweite Verzweigungspunkt liegt für $\mathfrak{z}$ bei $w = -a^4$, für Z bei $w = \infty$. Also sind die Blätter der w-Ebene ausserhalb des Kreises $w = -a^4$ nicht mehr für $\mathfrak{z}$ und Z identisch und es kann demnach auch nicht Z auf $\mathfrak{z}$ hierdurch abgebildet werden.

Wir begrenzen somit das abzubildende Gebiet auf das Innere des Kreises der w-Ebene, dessen Radius a^2 ist, und wählen für die Abbildung des äusseren Gebietes die Beziehungen

$$w = Z^2 - 1, \quad \mathfrak{z} = \frac{1}{a^2}\sqrt{w}.$$

Kreisen der w-Ebene entsprechen Kreise der $\mathfrak{z}$-Ebene. Der innere Verzweigungspunkt liegt für Z bei $w = -1$, für $\mathfrak{z}$ bei $w = 0$, also sind die Blätter innen nicht identisch.

Dagegen liegt der äussere Verzweigungspunkt für beide bei $w = \infty$. Im Folgenden soll sich immer der Index 2 auf den inneren, 1 auf den äusseren Raum beziehen. Wir haben dann zu setzen

$$Z_2 = \sigma_2 + \tau_2 i = e^{i(\vartheta + \eta i)}\sqrt{\frac{a^4 - 1}{1 - e^{2i(\vartheta + \eta i)}}} = (X_2 + Y_2 i)\sqrt{\frac{a^4 - 1}{1 - (X_2 + Y_2)i}}.$$

Hieraus ergiebt sich folgende Gleichung

$$(X_2^2 + Y_2^2)^2 = \frac{(\sigma_2^2 + \tau_2^2)^2}{(\sigma_2^2 + \tau_2^2)^2 + 2(a^4 - 1)(\sigma_2^2 - \tau_2^2) + (a^4 - 1)^2}.$$

Ferner

$$\sigma_1 + \tau_1 i = \sqrt{a^4 e^{2i(\vartheta + \eta i)} + 1} = \sqrt{a^4 (X_1 + Y_1 i)^2 + 1}$$

$$(\sigma_1^2 + \tau_1^2)^2 - 2(\sigma_1^2 - \tau_1^2) + 1 = a^8 (X_1^2 + Y_1^2)^2.$$

Für

$$X_1^2 + Y_1^2 = X_2^2 + Y_2^2 = \frac{1}{a^2}$$

gehen beide Gleichungen über in

$$(\sigma^2 + \tau^2)^2 - 2(\sigma^2 - \tau^2) + 1 - a^4 = 0,$$

die Gleichung der Lemniscate, der Grenzcurve beider Abbildungen. Da $X + Xi = e^{i(\vartheta + \eta i)}$ ist, so folgt $X^2 + Y^2 = e^{-2\eta}$, und für die Grenze $e^{-2h} = 1/a^2$, also $a = e^h$.

Wir verschieben nun in der $\sigma\tau$-Ebene das Coordinatensystem in der σ-Axe um die Winkel e^{-l}. Wir haben dann

$$n(x_2 + y_2 i) = \text{const.} + \log\left[e^{i(\vartheta + \eta i)} - \frac{e^{-l}\sqrt{1 - e^{2i(\vartheta + \eta i)}}}{\sqrt{e^{4h} - 1}}\right]$$

$$- \tfrac{1}{2}\log(1 - e^{2i(\vartheta + \eta i)}).$$

Das innere Gebiet der Lemniscate liegt zwischen den Werthen $\eta = \infty$ und $\eta = h$.

Wir entwickeln nun

$$n(x_2 + y_2 i) = \text{const.} + i\vartheta - \eta - \frac{e^{-i\vartheta + \eta - l}}{\sqrt{e^{4h} - 1}} - \tfrac{1}{2}\frac{e^{-2i\vartheta + 2\eta - 2l}}{e^{4h} - 1}$$

$$- \tfrac{1}{3}\frac{e^{-3i\vartheta + 3\eta - 3l}}{(\sqrt{e^{4h} - 1})^3} \cdots + \tfrac{1}{2}\frac{e^{i\vartheta - \eta - l}}{\sqrt{e^{4h} - 1}} \cdots + \tfrac{1}{2} e^{2i(\vartheta + \eta i)} \cdots$$

Die Reihe convergirt für positive l und $\eta = h$.

Weiter setzen wir

$$\frac{\psi_2 + i\varphi_2}{b_2} = \text{const.} + n(x_2 + y_2 i) + \frac{e^{i\vartheta - \eta - l + 2h}}{\sqrt{e^{4h} - 1}} + \tfrac{1}{2} e^{2i\vartheta - 2\eta - 2l + 4h}$$

$$+ \tfrac{1}{3}\frac{e^{3i\vartheta - 3\eta - 3l + 6h}}{(\sqrt{e^{4h} - 1})^3} \cdots - \tfrac{1}{2}\frac{e^{i\vartheta - \eta - l}}{\sqrt{e^{4h} - 1}} \cdots - \tfrac{1}{2} e^{2i(\vartheta + \eta i)}.$$

Für $\eta = h$ wird ψ_2 constant. Für $x_2 = -\infty$ wird

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial x} = n b_2 = a_2.$$

Für den äusseren Raum haben wir zu setzen

$$n(x_1 + y_1 i) = \log\left[\sqrt{e^{4h+2i\vartheta-2\eta}} + 1 - e^{-l}\right]$$
$$= \text{const.} + i\vartheta - \eta + \log\left\{\sqrt{1 + e^{-2i\vartheta+2\eta-4h}} - e^{-l-i\vartheta+\eta-2h}\right\}$$
$$= \text{const.} + i\vartheta - \eta + \tfrac{1}{2}e^{-2i\vartheta+2\eta-4h} \ldots + \tfrac{1}{2}e^{-3i\vartheta-l+3\eta-6h} \ldots$$
$$- e^{-i\vartheta+\eta-l-2h} - \tfrac{1}{2}e^{-2i\vartheta+2\eta-2h-4h} \ldots$$

Die Reihe convergirt für positive l und $\eta = h > 0$.

Für $\eta = -\infty$ wird

$$n(x_1 + iy_1) = \text{const.} + \log(e^{i\vartheta-\eta}) = \text{const.} + i\vartheta - \eta.$$

Wir setzen

$$-\frac{\psi_1 + i\varphi_1}{b_1} = \text{const.} + i\vartheta - \eta,$$

also

$$\frac{\partial\psi_1}{\partial x} = -nb_1 = -a_1 \text{ für } x_1 = \infty.$$

Da für $\eta = h$ auch ψ_1 constant wird, sind hiermit alle Grenzbedingungen ausser der Druckgleichung erfüllt. Diese wird in derselben Weise wie vorher mit Vernachlässigung von Grössen von der Ordnung e^{-3h} erfüllt und ergiebt, wenn wir zur Abkürzung $e^{-2h} = \alpha$, $e^{-2l} = \beta$ setzen, die beiden Gleichungen

$$\text{(11)} \quad \begin{cases} 4\alpha\beta - 1 + (\mathfrak{P} + \mathfrak{Q})(1 - 2\alpha\beta) = 0 \\ 2\beta - 1 - \mathfrak{P}(\beta - 2) - \mathfrak{Q}(3\beta - 2) = 0 \end{cases}$$

oder

$$\mathfrak{Q} = \frac{1 - 6\alpha\beta + \beta}{2\beta(1 - 2\alpha\beta)},$$

die Wellenhöhe ist

$$H = \frac{\lambda}{2\pi}\log\frac{\sqrt{\frac{1}{\alpha\beta} + \frac{1}{\beta}} + 1}{\sqrt{\frac{1}{\alpha\beta} + \frac{1}{\beta}} - 1}.$$

Wenn die Wellenhöhe für verschiedene Wellenformen dieselbe sein soll, so muss

$$\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha\beta} = \frac{2(2 - (\mathfrak{P} + \mathfrak{Q}))}{1 - (\mathfrak{P} + \mathfrak{Q})} + \frac{2 - \mathfrak{P} - 3\mathfrak{Q}}{1 - 2(\mathfrak{P} + \mathfrak{Q})}.$$

Die benutzten Reihenentwickelungen divergiren für $h \leqq 0$. Sie werden aber schon für kleine Werthe von h unbrauchbar, weil die vernachlässigten Glieder den ersten an Grösse nahe kommen.

Wird die Einschnürung der Lemniscate so gross, dass der Radiusvector die Curve zweimal schneidet, so schneidet auch an den entsprechenden Stellen der Welle die x-Coordinate die Wellenlinie zweimal. Die Form der Welle ist dann eine überhängende, die nothwendig im labilen Gleichgewicht ist und zum Branden führen muss, während die Wellenhöhe endlich bleibt.

Für negative Werthe von h besteht die Lemniscate aus zwei gesonderten, symmetrisch liegenden und geschlossenen Zweigen. Auch dann kann die Curve noch zur Darstellung von Wellen benutzt werden, wenn als innerer Raum der von einem Zweige umschlossene betrachtet und der äussere mit Hinzunahme des vom zweiten Zweige begrenzten Stückes abgebildet wird. So lange die beiden Zweige getrennt sind, erhält man dann regelmässige Wellen, sobald sie aber in einander übergehen, entstehen Discontinuitäten, die in Wirklichkeit als Brandung auftreten.

5.

Die beiden betrachteten Abbildungen können wir für die Untersuchung der Einflüsse, die die Gestalt der Wellen bestimmen, so verwerthen, dass wir entweder $\mathfrak{P}$ oder Ω in beiden als gleich vorschreiben und ausserdem die Höhe der Wellen festsetzen. Dann erhalten wir Ω oder $\mathfrak{P}$ in beiden verschieden und wir haben, da die sonstigen Bedingungen dieselben sind, die sich ergebende Verschiedenheit der Wellenform der Verschiedenheit der Werthe des $\mathfrak{P}$ allein oder des Ω allein zuzuschreiben.

Wenn die Wellenlänge gegeben ist, so werden Unterschiede im Werthe des $\mathfrak{P}$ nur durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeit bedingt, mit der die Luft den Wellen vorauseilt, während Ω dann nur von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen abhängt.

Einige Wellenformen, die einen solchen Unterschied erkennen lassen, sind in den folgenden Figuren gezeichnet. a_1 und a_2 sind die horizontalen Strömungen, wenn als obere Flüssigkeit Luft, als untere Wasser angenommen wird. Dann ist $s_1 = 1$, $s_2 = 773{,}4$, $\lambda = 1$ m gesetzt.

a_1' und a_2' sind dieselben Geschwindigkeiten, wenn die beiden Flüssigkeiten Luft von der Temperatur 10° und 0° sind.

Hier ist $s_2 / s_1 = 283 / 273$, $\lambda = 100$ m angenommen.

Zwei Wellen bei gleicher relativer Geschwindigkeit und verschiedener Wellengeschwindigkeit sind in Fig. 1 gezeichnet. Die zugehörenden Werthe sind nebeneinandergestellt.

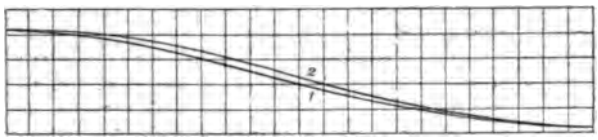


Fig. 1.

1		2.	
$\zeta = 0{,}2502$	$\mathfrak{Q} = 0{,}7660$	$\alpha = \frac{1}{6{,}4}$	$\mathfrak{Q} = 0{,}6607$
$\cos\varepsilon = 0{,}9926$	$\mathfrak{P} = 0{,}1964$	$\beta = 4$	$\mathfrak{P} = 0{,}1964$
$H = \frac{\lambda}{2\pi} 0{,}5067$		$H = \frac{\lambda}{2\pi} 0{,}5067$	

$c_1 = 15{,}39$ m/sec $a_1' = 1{,}060$ m/sec $a_1 = 15{,}39$ m/sec $a_1' = 1{,}060$ m/sec
$c_2 = 1{,}194$ m/sec $a_2' = 2{,}246$ m/sec $a_2 = 1{,}015$ m/sec $a_2' = 1{,}909$ m/sec

Die Curve 3 (Fig. 2) gehört zu zwei verschiedenen Werthsystemen mit gleicher Wellengeschwindigkeit, aber verschiedener relativer Geschwindigkeit. Sie ist mit der Curve 1 (Fig. 1) identisch, passt aber auch zum Werthsystem 3, da die Unterschiede hier zu klein sind, um durch die Zeichnung noch deutlich hervorzutreten. 4 hat die relative Geschwindigkeit Null und grosse Wellengeschwindigkeit; wir haben hier eine verhältnissmässig grosse Verschiedenheit in der Form, wie denn auch diese Welle die grösste Einbuchtung von allen hier betrachteten zeigt. Die Curve 3a zeigt eine zu 3 gehörende Stromlinie der Luft.

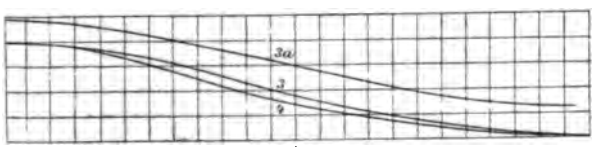


Fig. 2.

3.		4.	
$\alpha = 0{,}03482$	$\mathfrak{Q} = 0{,}7660$	$\zeta = 0{,}3328$	$\mathfrak{Q} = 0{,}9915$
$\beta = 1{,}833$	$\mathfrak{P} = 0{,}0877$	$\cos\varepsilon = 0{,}7513$	$\mathfrak{P} = 0$
$H = \frac{\lambda}{2\pi} 0{,}5067$		$H = \frac{\lambda}{2\pi} 0{,}5067$	

$a_1 = 10{,}285\,\mathrm{m/sec}$ $a_1' = 0{,}708\,\mathrm{m/sec}$ $a_1 = a_2' = 0$
$a_2 = 1{,}194\,\mathrm{m/sec}$ $a_2' = 2{,}246\,\mathrm{m/sec}$ $a_2 = 1{,}243\,\mathrm{m/sec}$ $a_2' = 2{,}338\,\mathrm{m/sec}$

Endlich haben wir in Fig. 3 zwei Wellen von gleicher Wellengeschwindigkeit, von denen eine die relative Geschwindigkeit Null hat. Hier zeigt sich ein nur durch den Einfluss des Windes bedingter Unterschied der Wellenform.

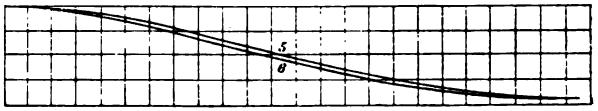


Fig. 3.

5.		6.	
$\cos\varepsilon = 0{,}884$	$\mathfrak{D} = 0{,}8421$	$\alpha = 0{,}05245.$	$\mathfrak{P} = 0$
$\zeta = 0{,}288$	$\mathfrak{P} = 0{,}1281$	$\beta = 1{,}300$	$\mathfrak{D} = 0{,}8421$

$a_1 = 12{,}43\,\mathrm{m/sec}$ $a_1' = 0{,}856$ $a_1 = a_1' = 0$
$a_2 = 1{,}146\,\mathrm{m/sec}$ $a_2' = 2{,}156\,\mathrm{m/sec}$ $a_2 = 1{,}146\,\mathrm{m/sec}$ $a_2' = 2{,}156\,\mathrm{m/sec}$

$$H = \frac{\lambda}{2\pi}\, 0{,}517.$$

Wir sehen hieraus, dass die relative Geschwindigkeit beider Medien und die Geschwindigkeit der Wellen bei ruhenden tief liegenden Schichten des dichteren Mediums gesondert auf die Wellenform einwirken. Dabei ist ihr Einfluss ein entgegengesetzter; *der stärkere Wind bei geringerer Wellengeschwindigkeit bedingt Wellen mit runderen Köpfen, während die Wellen bei schwachem Winde und grösserer Wellengeschwindigkeit spitzer werden.*

Diesen Einfluss kann man auch dadurch feststellen, dass man die obere und untere Flüssigkeit vertauscht, wobei auch $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{D}$ vertauscht werden, und erhält nun da, wo vorher starker Wind und geringe Wellengeschwindigkeit war, jetzt schwachen Wind und grosse Wellengeschwindigkeit und umgekehrt, während die Figuren umzudrehen sind.

Bei Luft und Wasserwogen kommen dieselben Formen vor, nur sind die zugehörenden Strömungen verschieden. Besonders gross ist der Unterschied in der relativen Geschwindigkeit beider Medien, die bei Wasserwellen, gleiche Wellenform vorausgesetzt, sehr viel grösser ist als bei Luftwellen. Es ist nämlich

$$a_1^1 = 0{,}06417\, a_1, \quad a_2^1 = 1{,}881\, a_2,$$

wenn die Wellenlänge der Luftwellen hundert mal so gross ist, als die der Wasserwellen.

Ausser den Wellenformen ergeben sich aus den durchgeführten Rechnungen die sehr beträchtlichen Unterschiede der Luft von Wellenberg und Wellenthal. Bezeichnen wir diese mit V_1 und v_1 für die Luft, mit V_2 und v_2 für das Wasser, so erhalten wir aus den oben dargestellten Rechnungen

$$\left.\begin{matrix} V_1 \\ v_1 \end{matrix}\right\} = \frac{a_1}{1 \mp 2\,(e^{-h}\cos\varepsilon \mp e^{-2h}\cos 2\varepsilon)}$$

$$\left.\begin{matrix} V_2 \\ v_2 \end{matrix}\right\} = -\frac{a_2\left(1 \mp \dfrac{2\cos\varepsilon}{\cos hi} + \dfrac{2\cos 2\varepsilon}{\cos 2hi}\right.}{1 \mp 2\,(e^{-h}\cos\varepsilon \mp e^{-2h}\cos 2\varepsilon)}.$$

Die Geschwindigkeiten an den entsprechenden Stellen im Innern der Luftmasse erhält man einfach aus den Ausdrücken für V_1 und v_1, wenn man anstatt h das entsprechende η einsetzt. Im Innern der Wassermasse erhält man für V_2 und v_2

$$\left.\begin{matrix} V_2 \\ v_2 \end{matrix}\right\} = a_2\left(-1 + \frac{2\left(e^{-\eta} + e^{\eta} \pm 2\cos\varepsilon\right) \times \left(\pm e^{-h}\cos\varepsilon \dfrac{e^{\eta} - e^{-\eta}}{e^{h} + e^{-h}} - e^{2h}\cos 2\varepsilon \dfrac{e^{2\eta} - e^{-2\eta}}{e^{2h} + e^{-2h}}\right)}{e^{\eta} - e^{-\eta}}\right).$$

So ergeben sich für die Welle 1 und 3

$$V_1 = 1{,}283\, a_1 \qquad v_1 = 0{,}779\, a_1$$
$$V_2 = -\,0{,}726\, a_2 \qquad v_2 = -\,1{,}214\, a_2\,.$$

Die in Fig. 2 gezeichnete Stromlinie liegt in der Höhe $\lambda/2\pi\,0{,}106$ über dem Wellenberg. Die Geschwindigkeiten am Wellenthal und Wellenberg dieser Stromlinie sind

$$v_1 = 0{,}804\, a_1 \qquad V_1 = 1{,}245\, a_2\,.$$

Diese absolute Geschwindigkeit des Wassers bei ruhendem Tiefwasser ist $V_2 + a_2$ und $v_2 + a_2$. Es strömt an den Wellenthälern in entgegengesetzter Richtung wie an den Wellenbergen. Identische Wassertheilchen beschreiben geschlossene Curven. Die absolute Geschwindigkeit ist unter dem Wellenthal in einer Tiefe

$$\lambda/2\pi\,0{,}151 \qquad -\,0{,}181\, a_2$$
$$\lambda/2\pi\,2{,}458 \qquad -\,0{,}017\, a_2\,.$$

6. Abbildung durch elliptische Functionen.

Die folgenden Abbildungen stützen sich auf gewisse Eigenschaften der elliptischen Functionen, die ich voranschicken will.

Wir bezeichnen mit

K das vollständige elliptische Integral erster Gattung in Bezug auf den Modul k,

K' dassselbe Integral in Bezug auf den Modul $\sqrt{1-k^2}=k'$,

q die Grösse $e^{-\pi\frac{K'}{K}}$.

Wir setzen nun

$$X+Yi=\log\sin\mathrm{am}\left\{\frac{2K}{\pi}[\vartheta+(\eta-h)i]+\frac{iK'}{2}\right\},$$

ferner zur Abkürzung

$$\frac{2K}{\pi}\vartheta=u,\quad \frac{2K}{\pi}(\eta-h)-\frac{K'}{K}\frac{\pi}{4}=v,\quad \sin\mathrm{am}\,u=z,$$

so folgt

$$X=\tfrac{1}{2}\log\frac{\sin^2\mathrm{am}\,u\cos^2\mathrm{am}\,iv\,\Delta^2\mathrm{am}\,iv-\sin^2\mathrm{am}\,iv\cos^2\mathrm{am}\,u\,\Delta^2\mathrm{am}\,u}{[1-k^2\sin^2\mathrm{am}\,u\sin^2\mathrm{am}\,iv]^2}.$$

Für $\eta=h$ wird $v=K'/2$, $\sin\mathrm{am}\,iv=i/\sqrt{k}$, $\cos\mathrm{am}\,iv\,\Delta\mathrm{am}\,i=(1+k)/\sqrt{k}$ und

$$X=\tfrac{1}{2}\log\frac{z^2(1+k)^2+(1-z^2)(1-k'z^2)}{k(1+kz^2)^2}=\tfrac{1}{2}\log\frac{1}{k}. \tag{12}$$

Ferner wird die Function

$$\log\sin\mathrm{am}\left[\frac{2K}{\pi}(\vartheta+\eta i)+iK'\right]=\log\frac{1}{k\sin\mathrm{am}\frac{2K}{\pi}(\vartheta+\eta i)}.$$

Für $\vartheta=\eta=0$ unendlich wie

$$\log\frac{1}{k}+\log\frac{1}{\frac{2K}{\pi}}+\log\frac{1}{\vartheta+\eta i}, \tag{13}$$

wie aus der bekannten Potenzenreihe folgt. Also wird de reelle Theil gleich

$$\log\frac{1}{k}+\log\frac{1}{\frac{2K}{\pi}}+\log\frac{1}{\sqrt{\vartheta^2+\eta^2}}.$$

Endlich wird die Function

$$\log \sin \operatorname{am} \frac{2K}{\pi}(\vartheta + \eta i)$$

für $\vartheta = \eta = 0$ negativ unendlich wie

$$\log \frac{2K}{\pi} + \log(\vartheta + \eta i). \tag{14}$$

Wir setzen nun zunächst

$$n(x + yi) = \log(\sigma + \tau i) = \log \sin \operatorname{am} \frac{2K}{\pi}(\vartheta + \eta i) + \log c_0$$

$$\frac{\psi_1 + i\varphi_1}{b_1} = \log \sin \operatorname{am}\left[\frac{2K_1}{\pi}\left(\vartheta + (\eta - h)i\right) + \frac{iK_1'}{2}\right] - \frac{1}{2}\log\frac{1}{k_1}$$

$$\frac{\psi_1 + i\varphi_2}{b_2} = \log \sin \operatorname{am}\left[\frac{2K_2}{\pi}\left(\vartheta + (\eta - h)i\right) + \frac{iK_2'}{2}\right] - \frac{1}{2}\log\frac{1}{k_2}.$$

Dann ist für $\eta = h$ nach (12) $\psi_1 = \psi_2 = 0$.
Setzen wir nun

$$\frac{K_1 K'}{K} - \frac{2}{\pi}K_1 h + \frac{K_1'}{2} = K_1', \quad \text{d. h. } qe^{-2h} = \sqrt{q_1},$$

so wird nach (13) für

$$\eta = \frac{K'}{K}\frac{\pi}{2}, \quad \vartheta = 0$$

$$nx = -\log k - \log\frac{2K}{\pi} - \log\sqrt{\vartheta^2 + (\eta - K')^2} + \log c_0$$

$$\frac{\psi_1}{b_1} = -\frac{1}{2}\log k_1 - \log\frac{2K_1}{\pi} - \log\sqrt{\vartheta^2 + (\eta - K_1')^2}.$$

Es ist also

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = nb_1 = a_1 \text{ für } \vartheta = 0, \quad \eta = \frac{K'}{K}\frac{\pi}{2}, \quad x = \infty.$$

Wir setzen weiter

$$\frac{2K_2}{\pi}h = \frac{K_2'}{2}, \text{ also } q_2 = e^{-4h}.$$

Dann ist nach (14) für $\vartheta = \eta = 0$

$$nx = \log\frac{2K}{\pi} + \log\sqrt{\vartheta^2 + \eta^2} + \log c_0$$

$$\frac{\psi_2}{b_2} = \log\frac{2K_2}{\pi} + \log\sqrt{\vartheta^2 + \eta^2} - \frac{1}{2}\log\frac{1}{k_2}.$$

Es ist also

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = b_2 n = -a_2 \text{ für } \vartheta = \eta = 0,\ x = -\infty.$$

Aus der Druckgleichung folgen dann unter Vernachlässigung von Grössen von der Ordnung von

$$e^{-6h},\ qe^{-2h},\ q^3e^{6h},\ q^2e^{2h}$$

die beiden Gleichungen

$$(15)\quad \begin{cases} 1 - 4e^{-4h} + 12q^2e^{4h} - qe^{4h} + 4q^3e^{8h} - 12q \\ -(2\mathfrak{P} + 2\mathfrak{Q})(1 - qe^{4h} - 8q + 8q^2e^{4h}) = 0 \\ (\tfrac{3}{4} - 2\mathfrak{P})qe^{4h} + (\tfrac{3}{4} - 2\mathfrak{Q}) = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen bleiben auch für negative q gültig. Setzen wir

$$\mathfrak{K} = k'K,\quad \mathfrak{K}' = k'(K - iK'),\quad \mathfrak{q} = e^{-\pi\frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{K}}} = -q,$$

so ist der zu $\mathfrak{K}$ gehörende Modul ik/k'. Nun ist

$$\sin\operatorname{am}\left(v, \frac{ik}{k'}\right) = \frac{k'\sin\operatorname{am}\left(\frac{v}{k'}, k\right)}{\Delta\operatorname{am}\left(\frac{v}{k'}, k\right)} = \cos\operatorname{am}\left[\frac{v}{k'} - K, k\right],$$

also

$$\sin\operatorname{am}\frac{2\mathfrak{K}}{\pi}(\vartheta + \eta i) = \cos\operatorname{am}\left[\frac{2K}{\pi}(\vartheta + \eta i) - K\right].$$

Negative q ergeben also die durch die Function cos am bedingten Wellenformen. Dabei bleiben q_1 und q_2 unverändert Die Wellenhöhe ist

$$H = \frac{\lambda}{\pi}\log\frac{\cos\operatorname{am}\frac{2K}{\pi}ih\,\Delta\operatorname{am}\frac{2K}{\pi}ih}{\frac{1}{i}\sin\operatorname{am}\frac{2K}{\pi}ih\left(1 - k^2\sin^2\operatorname{am}\frac{2K}{\pi}ih\right)}.$$

Für die Berechnung der Energie ergiebt sich

$$\psi_1 = a_1\mathfrak{H}_1 - \left[\log\frac{\sqrt{k_1}K_1}{\sqrt{k}K} + \log c_0\right]b_1$$

$$\log c_0 = -h - \log\frac{\sqrt[4]{q}}{\sqrt{k}} + (e^{-4h} - q^2e^{4h}) + \frac{1}{2}(e^{-8h} - q^4e^{8h})$$

$$-\psi_2 = -a_2\mathfrak{H}_2 - \left[\log\left[\frac{K_2\sqrt{k_2}}{K}\right] - \log c_0\right]b_2.$$

Also

$$(16)\qquad \begin{cases} r_1 = \frac{\lambda}{\pi}\left\{\log\frac{\sqrt{k_1}K_1}{kK} + \log c_0\right\} \\ r_2 = \frac{\lambda}{\pi}\left\{\log\frac{\sqrt{k_2}K_2}{K} - \log c_0\right\}. \end{cases}$$

Nun ist

$$K = \frac{\pi}{2}\{1 + 2q + 2q^4 + \ldots\}^2$$

$$k^2 = 16q - 128q^2 + 704q^3 \ldots$$

Vernachlässigt man die höheren Glieder, so ist

$$\frac{k^2}{q} = 16 - 128q + 704q^2, \quad \log\frac{k^2}{q} = 4\log 2 - 8q + 12q^2$$

und

$$(17)\qquad \begin{cases} r_1 = \frac{\lambda}{\pi}\left((e^{-2h} - qe^{2h})^2 + \frac{1}{2}(e^{-8h} - 3q^4e^{8h} + 2q^2)\right) \\ r_2 = \frac{\lambda}{\pi}\left((e^{-2h} - qe^{2h})^2 + \frac{1}{2}(q^4e^{8h} - 3e^{-8h} + 2q^2)\right). \end{cases}$$

Die potentielle Energie ist

$$(18)\qquad \begin{cases} F = \frac{g(s_2 - s_1)\lambda^3}{4\pi^2}\left\{(e^{-2h} - qe^{2h})^2\right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{4}(e^{-4h} - q^2e^{4h})^2 - 2q(e^{-2h} - qe^{2h})^2\right\}. \end{cases}$$

Die durch Gleichung (10) definirte Grösse D, der Unterschied zwischen ebener Oberfläche und Wogenbildung, ist, wenn wir noch $qe^{4h} = \varepsilon$ setzen

$$(10b)\quad D = \frac{\lambda^3 g(s_2 - s_1)e^{-8h}}{16\pi^2}\left(-\frac{21(1-\varepsilon^5) + 14(\varepsilon^2 - \varepsilon^3) + 25(\varepsilon - \varepsilon^4)}{1 - \varepsilon - 8e^{-4h}(\varepsilon - \varepsilon^2)}\right).$$

Aus (15) folgt in erster Annäherung

$$2\mathfrak{P} + 2\mathfrak{Q} = 1, \quad 2\mathfrak{P} = \frac{-\frac{1}{4} + \frac{3}{4}\varepsilon}{\varepsilon - 1}.$$

Da weder $\mathfrak{P}$ noch $\mathfrak{Q}$ negativ werden dürfen, so kann ε nicht in die Nähe des Werthes 1 gelangen, während $\varepsilon = 1$ der glatten Oberfläche entspricht, wobei $q = q_1 = q_2$ und $\psi_1/b_1 = \psi_2/b_2 = nx + \text{const}$, werden.

Ist ε klein, wo wird D negativ, ist ε gross gegen 1, so wird der Zähler positiv, der Nenner negativ, sodass sich keine mit (15) verträglichen Werthe von ε finden lassen, die D positiv machen.

Auch hier fällt der Unterschied zwischen den Energien wogender Flüssigkeiten und ebener Oberfläche in erster Annäherung fort und erst bei Berücksichtigung der zweiten Glieder bekommt D einen von Null verschiedenen Werth.

7. Gleichgewicht der Wellen.

Aus den gewonnenen Werthen für die Energie der Wellen können wir ersehen, dass der Energievorrath ganz niedriger Wellen gleich dem bei ebener Grenzfläche ist, wenn man nur die erste Annäherung berücksichtigt, dass aber die weiteren Glieder zeigen, dass der Energievorrath der Wellen einen etwas grösseren Werth besitzt. Hieraus ist zu schliessen, dass die ebene Grenze der Zustand stabilen Gleichgewichtes ist, wenn beide Flüssigkeiten strömen, gegenüber ruhenden Wellen. Dies Verhältniss kann sich aber umkehren, wenn wir fortschreitende Wellen betrachten. Nehmen wir an, das Tiefwasser sei in Ruhe. Dann haben wir in den Gleichungen (4) $a_3 = 0$ zu setzen. Es sei nun D der Unterschied der Energie bei ebener Grenzfläche von dem bei ruhenden Wellen, D' der Unterschied bei ruhendem Tiefwasser, so erhalten wir aus (4), indem wir einmal $a_2 = 0$, $a_3 = a_2$, dann $a_3 = 0$ setzen:

$$D - D' = a_2 \lambda (s_2 a_2 r_2 - s_1 a_1 r_1). \tag{19}$$

D war nun in den von uns betrachteten Fällen eine negative Grösse, die von den Gliedern zweiter Ordnung gebildet wurde. Wenn wir nun die Wellenhöhe sehr klein annehmen, so können wir die Grösse D ebenfalls beliebig klein gegenüber den Gliedern erster Ordnung machen.

Die in r_1 und r_2 enthaltenen Glieder erster Ordnung können dann bewirken, *dass D' einen positiven Werth erhält.* Wie unsere Rechnungen zeigten ist für ganz niedrige Wellen, bei Vernachlässigung von Grössen zweiter Ordnung $r_1 = r_2$ und die Gleichungen (7), (11), (15) ergeben alle die eine Gleichung:

$$s_1 a_1^2 + s_2 a_2^2 = \frac{g \lambda (s_2 - s_1)}{2 \pi}. \tag{20}$$

D' kann einen negativen Werth erhalten, wenn a_1 gross gegen a_2 wird. Und zwar muss mindestens:

$$a_1 = \frac{a_2 s_2}{s_1}$$

sein. Hieraus folgt in Verbindung mit (12):

$$a_2^2 = \frac{g\lambda(s_2 - s_1)s_1}{2\pi(s_2 + s_1)s_2}.$$

Nehmen wir $\lambda = 1$ m, $s_2 = 773{,}4$, $s_1 = 1$, so ergiebt sich:

$$a_2 = 0{,}04488 \text{ m/sec}, \quad a_1 = 34{,}71 \text{ m/sec},$$
$$a_2 + a_1 = w = 34{,}755 \text{ m/sec}.$$

Mindestens in dieser Stärke muss der Wind über eine ebene Wasserfläche hinfahren, wenn er augenblicklich Wellen von annähernd 1 m Länge erregen soll.

Für schwächeren Wind nimmt die Länge der Wellen, die er erregen kann, sehr schnell ab, weil die Quadrate der Geschwindigkeiten maassgebend sind. Ein Wind von der Stärke 3,475 m/sec würde nur Wellen von nahe 1 cm erregen können.

Diese den Zustand des stabilsten Gleichgewichtes bildenden Wellen sind indessen von sehr geringer Höhe. Das folgende Beispiel zeigt, wie bei einer Wellenhöhe von ungefähr $(\lambda/\pi)\,0{,}07$ bereits wieder grösserer Energievorrath der fortschreitenden Wellen eintritt, weil die Glieder zweiter Ordnung den Werth der Energie erhöhen.

Es ist nach den Formeln des § 6:

$$2\mathfrak{P} = 0{,}9327 \quad r_1 = 0{,}005313 \quad \varepsilon = 4 \quad e^{-2h} = 0{,}02462$$
$$2\mathfrak{Q} = 0{,}001 \quad r_2 = 0{,}005500 \quad qe^{2h} = 0{,}09847 \quad q = 0{,}0002424$$
$$a_1 = 33{,}62 \text{ m/sec} \quad a_2 = 0{,}03949 \text{ m/sec} \quad \lambda = 1 \text{ m}$$
$$D = -\,0{,}08694 \text{ m}^4/\text{sec}^2 \quad D' - D = -\,0{,}0001337 \text{ m}^4/\text{sec}^2.$$

D' hat bereits wieder erheblichen negativen Werth. Also nur Wellen von ganz geringer Höhe kann ein vollkommen gleichmässiger Wind erregen, die dann, einmal in Bewegung, durch Interferenz mit anderen Systemen Wellen von grösserer Höhe und Fortpflanzungsgeschwindigkeit bilden können, wie dies von Helmholtz ausführlich auseinandergesetzt ist.

8. Wellen unter Wind auf flachem Wasser.

Wenn wir in der Abbildung des § 6 für $\psi_1 + i\varphi_1$ setzen:

$$\frac{\psi_1 + i\varphi_1}{b_1} = -h - i(\vartheta + i\eta),$$

so ist für $\eta = h$, $\psi_1 = 0$. Nach (12) wird für

$$\eta = \frac{K'}{K}\frac{\pi}{4}, \quad nx = \frac{1}{2}\log\frac{1}{k} + \log c_0 = \frac{L\pi}{\lambda}.$$

In dieser Entfernung L von der Niveauebene strömt die obere Flüssigkeit horizontal. Ihre Geschwindigkeit ist aber nicht constant. Es ist nämlich

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\frac{\partial x}{\partial \eta}}{\left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2}\frac{\partial \psi_1}{\partial \eta}.$$

Für

$$\eta = \frac{K'}{K}\frac{\pi}{4}$$

wird

$$\frac{\partial y}{\partial \eta} = 0, \quad n\frac{\partial x}{\partial \eta} = 1 + 4\sqrt{q}\cos 2\vartheta + 4q\cos 4\vartheta + \ldots,$$

also

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{n b_1}{1 + 4\sqrt{q}\cos 2\vartheta + 4q\cos 4\vartheta + \ldots}.$$

$nb_1 = a_1$ ist die mittlere Geschwindigkeit der horizontalen Strömung. (In meiner letzten Arbeit ist ein anderer Werth dieser Geschwindigkeit mit a_1 bezeichnet.) Wenn wir die Ausdrücke für L_1 bilden und integriren über eine ganze Wellenlänge, so fallen die periodischen Glieder fort und wir erhalten dasselbe Ergebniss wie oben.

Für L findet sich

$$\frac{\pi L}{\lambda} = \frac{1}{4}\log\frac{1}{\varepsilon} + e^{-4h} - q^2 e^{4h} + \frac{1}{2}(e^{-8h} - q^4 e^{8h}).$$

Wir haben auch hier zu setzen:

$$(22) \qquad 2\mathfrak{Q} = \frac{2\pi a_1^2 s_2}{g\lambda(s_2 - s_1)}, \quad 2\mathfrak{P} = \frac{2\pi b_1^2 n^2 s_1}{g\lambda(s_2 - s_1)}.$$

Aus der Druckgleichung ergeben sich die Gleichungen, wenn die Näherung ebenso weit getrieben wird wie früher

$$(23) \begin{cases} 2\mathfrak{Q} = \frac{3}{4}(1 + \varepsilon) \\ 2\mathfrak{P} = \dfrac{1 - \varepsilon - 4e^{-4h}(1 - \varepsilon^3 - 3(\varepsilon^2 - \varepsilon)) - 2\mathfrak{Q}(1 - \varepsilon - 8e^{-4h}\varepsilon(1 - \varepsilon))}{1 + \varepsilon}. \end{cases}$$

Unter Benutzung der Entwickelungen des § 6 folgt ferner:

$$r_1 = \frac{\lambda}{\pi} e^{-4h}\left(1 - \varepsilon^2 + \frac{1}{2} e^{-4h}(1 - \varepsilon^4)\right)$$

$$r_2 = \frac{\lambda}{\pi} e^{-4h}\left((1-\varepsilon)^2 + \frac{1}{2} e^{-4h}(\varepsilon^4 - 3 + 2\varepsilon^2)\right).$$

Die potentielle Energie und $\log c_0$ haben dieselben Werthe wie oben. Deshalb ergiebt sich

$$(24)\quad D = \frac{e^{-8h}\lambda^3 g(s_2 - s_1)}{16\pi^2}\left(\frac{-21 - 28\varepsilon + 58\varepsilon^2 + 16\varepsilon^3 + 12\varepsilon^5 - 37\varepsilon^4}{1+\varepsilon}\right).$$

Für kleine Werthe von ε ist D negativ; ε darf nicht grösser als 1 werden, weil sonst die horizontale Strömungslinie die Wellenlinie schneidet. Für Werthe von ε, die näher an der Einheit liegen, ist D auch negativ, wie man sieht, wenn man $1 - \delta = \varepsilon$ setzt und noch die quadratischen Glieder berücksichtigt. Es folgt

$$D = \frac{e^{-8h}\lambda^3 g(s_2 - s_1)}{16\pi^2}\left\{\frac{-48\delta + 4\delta^2}{2 - \delta}\right\}.$$

Man überzeugt sich so, dass D stets negativ bleibt.

Negative Werthe von ε sind ebenfalls ausgeschlossen. Labile Zustände der Strömungen bei ebener Grenzfläche gegenüber der Wogenbildung können auch hier erst bei Berücksichtigung fortschreitender Wellen entsprechend Gleichung (19) eintreten. Da wir die Höhe der Wellen beliebig klein annehmen können, so brauchen wir auch hier nur die erste Näherung zu berücksichtigen. Wir erhalten dann den Minimalwerth von a_1, der Wellen vorgeschriebener Länge erzeugen kann aus der Gleichung

$$(25)\quad a_1 r_1 s_1 = a_2 r_2 s_2$$

in Verbindung mit

$$2\mathfrak{P}\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} + 2\mathfrak{Q} = 1.$$

Wie wir oben gesehen haben, können wir die obere und die untere Flüssigkeit vertauschen, wenn wir $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{Q}$ vertauschen. Wir haben dann die Grösse $\mathfrak{P}$ auf das Wasser, $\mathfrak{Q}$ auf die Luft zu beziehen. In unserem Falle erhalten wir dann eine Wassermasse, die in endlicher Entfernung von den Wellen durch festen Boden horizontal begrenzt wird, während die Luftmasse sich ins Unendliche ausdehnt. Dann ist a_1 die

Geschwindigkeit der Wellen bei ruhendem Tiefwasser, a_2 die Luftgeschwindigkeit relativ zu den Wellen. Wir erhalten aus (25) und (23) in erster Näherung

$$2\mathfrak{P}\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}+2\mathfrak{Q}=1,\quad \mathfrak{Q}=\frac{\pi a_1^2 s_1}{g\lambda(s_2-s_1)},\quad \mathfrak{P}=\frac{\pi a_2^2 s_2}{g\lambda(s_2-s_1)},$$

$$2\mathfrak{P}=\frac{1}{1+\frac{s_1}{s_2}\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}}.$$

Nun ist in erster Näherung die Wassertiefe

$$L=\frac{\lambda}{\pi}\frac{1}{4}\log\frac{1}{\varepsilon},$$

also

$$2\mathfrak{Q}=\frac{1}{1+\frac{s_1}{s_2}\frac{1-e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}}{1+e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}}},$$

$$2\mathfrak{P}=\frac{1+e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}}{1+\frac{s_2}{s_1}\frac{1+e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}}{1-e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}}}.$$

Man sieht aus diesem Ausdruck, dass der Einfluss der Wassertiefe auf den Grenzwerth der Wellenlänge, der von einer bestimmten Windstärke unmittelbar erreicht werden kann, sehr gering ist, da schon s_1/s_2 eine kleine Grösse ist. Stationärer Wind wird daher sowohl auf tiefem wie auf flachem Wasser mit ganz ebener Oberfläche Wellen von annähernd derselben Wellenlänge erregen, auf flachem Wasser etwas kürzere.

Dagegen hat die Wassertiefe bei höheren Wellen, bei denen in der Druckgleichung noch die Glieder zweiter Ordnung von Einfluss sind, Bedeutung für die Stabilität.

Aus (23) folgt

$$2\mathfrak{Q}=\frac{3}{4}\left(1+e^{-\frac{4\pi L}{\lambda}}\right).$$

Sobald die Wassertiefe klein gegen λ wird, ist $e^{-(4\pi L/\lambda)}$ nicht

mehr gegen 1 zu vernachlässigen und zu vorgeschriebenen Werthen der Wellenlänge und der Wassertiefe gehören verschiedene Werthe der Luftströmung. Wenn aber die letztere gegeben ist, so müssen die Wellenlängen geändert werden. Bei geringer Wassertiefe ist $\mathfrak{Q}$ grösser als bei grösserer, soll also a_1 ungeändert bleiben, so muss λ kleiner werden. Eine Folge hiervon ist die Brandung langer Wellen an den Untiefen, über denen immer noch Systeme kürzerer Wellen hinziehen können.

In Fig. 4 sind zwei Wellenformen gezeichnet, von denen die eine 7 in endlicher Tiefe horizontale Strömungen besitzt, während die andere zu den früheren betrachteten Systemen gehört. Die berechneten Werthe sind folgende:

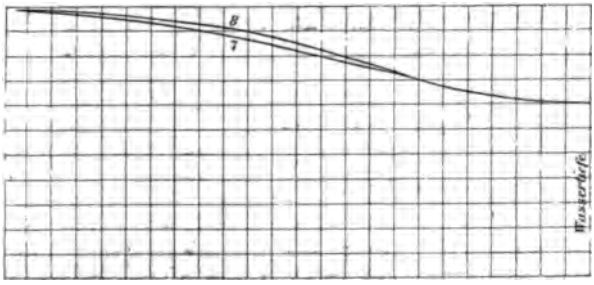


Fig. 4.

7.			8.
$q = 0{,}002$	$k = 0{,}1774$	$\zeta = 0{,}292$	$\cos \varepsilon = 0{,}8578$
$\varphi = 50$	$k' = 0{,}9842$	$\mathfrak{P} = 0{,}1096$	$\mathfrak{Q} = 0{,}8647$
$q' = 0{,}2044$	$h = 0{,}9780$	$a_1 = 32{,}30$ m/sec	$a_2 = 0{,}413$ m/sec
$\mathfrak{C} = 0{,}0339$	$H = \frac{\lambda}{\pi} 0{,}2559$		
$\mathfrak{P} = 0{,}4125$	$L = \frac{\lambda}{\pi} 0{,}5956$		
$q_1 = 31{,}54$ m/sec			
$q_2 = 0{,}325$			

$$\lambda = 1 \text{ m}.$$

9. Einfluss des Windes auf die Geschwindigkeit niedriger Wellen.

Die Entwickelungen des vorigen Abschnittes setzen uns in den Stand, die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit vom Winde bei beliebiger Wassertiefe zu bestimmen, wenn die

Wellen niedrig genug sind, dass die Verschiedenheiten in der Form fortfallen. Setzen wir $(1+\varepsilon/1-\varepsilon)=\gamma$, so haben wir

$$a_2^2 s_2 \gamma + a_1^2 s_1 = \frac{(s_2 - s_1) g \lambda}{2\pi}. \tag{26}$$

Nun ist die absolute Windstärke $w = a_1 \mp a_2$, je nachdem die Wellen entgegen oder mit dem Winde fortschreiten. Hiernach ergiebt sich

$$a_2 = \frac{w \frac{s_1}{s_2} \mp \sqrt{\left(1 - \frac{s_1}{s_2}\right) \frac{g\lambda}{2\pi} \left(\frac{s_1}{s_2} + \gamma\right) - w^2 \gamma \frac{s_1}{s_2}}}{\frac{s_1}{s_2} + \gamma}.$$

Ist $w = 0$, d. h. wenn die Luft absolut ruht, so ist

$$a_2 = \sqrt{\frac{\left(\frac{s_2}{s_1} - 1\right) \frac{g\lambda}{2\pi}}{\left(1 + \gamma \frac{s_2}{s_1}\right)}}.$$

Es wird also

$$a_2 = \frac{w \frac{s_1}{s_2}}{\frac{s_1}{s_2} + \gamma} \mp \sqrt{a_2^2 - \frac{w^2 \gamma \frac{s_1}{s_2}}{\left(\frac{s_1}{s_2} + \gamma\right)^2}}.$$

Dieser Ausdruck geht für $\gamma = 1$, also unendliche Wassertiefe, in den von Lord Kelvin [1]) gegebenen über. Wenn der Wind den Wellen entgegen strömt, so verringert er ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit. w darf nicht grösser sein als

$$\frac{a_2 \left(\frac{s_1}{s_2} + \gamma\right)}{\sqrt{\gamma \frac{s_1}{s_2}}},$$

wenn die Wellen noch stabil sein sollen.

Ist $w = 2a_2$, so ist $a_2 = a_2$, wenn Wind und Wellen gleiche Richtung haben, d. h. es ist von gleichem Einfluss ob die Wellen mit der Geschwindigkeit a_2 der Luft voraus eilen oder um ebenso viel zurückbleiben.

Ist w grösser als dieser Werth, so ist die Geschwindigkeit der Wellen kleiner, im entgegengesetzten Fall grösser als bei ruhender Luft.

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. (4) 42. p. 369. 1871.

Ist

$$w > a_2 \sqrt{1 + \gamma \frac{s_2}{s_1}},$$

) kann a_2 nicht mehr negativ werden und es existiren keine ellen von der vorgeschriebenen Wellenlänge, die gegen den ind laufen.

Ist die Wassertiefe klein gegen die Wellenlänge, so ist $\gamma = \infty$.

$$a_2 = \mp \sqrt{a_2^2 - \frac{w^2}{\gamma}\frac{s_1}{s_2}} = \mp \sqrt{Lg\left(1 - \frac{s_1}{s_2}\left(1 + w^2 \frac{2\pi}{\lambda g}\right)\right)}.$$

Die Wellengeschwindigkeit ist dieselbe, ob der Wind egen die Wellen oder mit ihnen läuft; sie wird in beiden ällen durch den Wind verringert. Hier muss

$$w < \sqrt{\left(1 - \frac{s_1}{s_2}\right)\frac{\lambda g}{2\pi}}$$

ein.

Setzen wir die Dichtigkeit der Luft $s_1 = 0$, so wird

$$a_2 = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi\gamma}}.$$

Dieser Ausdruck stimmt, wenn man für γ seinen Werth

$$\frac{e^{\frac{2\pi L}{\lambda}} + e^{-\frac{2\pi L}{\lambda}}}{e^{\frac{2\pi L}{\lambda}} - e^{-\frac{2\pi L}{\lambda}}}$$

tzt, mit dem aus der gewöhnlichen Theorie unendlich kleiner hwingungen abgeleiteten überein [1]), wo von dem Einflusse r Luft abgesehen wird.

Ist L klein gegen λ, so wird

$$a_2 = \sqrt{gL},$$

nn $s_1 = 0$. Dagegen

$$a_2 = a_2 = \sqrt{\left(1 - \frac{s_1}{s_2}\right)Lg},$$

nn s_1 von Null verschieden und $w = 0$ ist. Also bewegen h niedrige Wellen auf ganz flachem Wasser etwas langmer in ruhender Luft als wenn die Luft nicht vorhanden wäre.

1) Kirchhoff, Mechanik. 25. Vorles. p. 358.

Endlich erlaubt die Gleichung (26) noch Anwendung auf meteorologische Verhältnisse. Wenn sich an der Grenze von verschiedenen dichten Luftschichten stationäre niedrige Wellen ausgebildet haben, so kann diese Gleichung dazu dienen, eine der Grössen aus den übrigen zu berechnen. Die Länge dieser Wellen ist oft sehr bedeutend und die Entfernung der Niveauebene vom Erdboden kann unter Umständen nur von derselben Grössenordnung sein. Ihr Einfluss kann nach unseren Ergebnissen berücksichtigt werden.

Sind dagegen diese Luftwogen sehr hoch im Vergleich zur Wellenlänge, so haben wir die einfachere Gleichung

$$a_1^2 s_1 + a_2^2 s_2 = \frac{g\lambda(s_2 - s_1)}{2\pi}.$$

Ist dann z. B. gegeben

$$\lambda = 800\,\text{m}, \quad a_2 = 5\,\text{m/sec}, \quad \frac{s_1}{s_2} = \frac{273}{283},$$

so ergiebt sich $a_1 = 4{,}45\,\text{m/sec}$.

Werden s_1/s_2 und a_2 constant gehalten, so erhält λ seinen kleinsten Werth, wenn $a_1 = 0$, wenn keine relative Bewegung zwischen beiden Schichten vorhanden ist.

Kleinere Werthe der Wellenlänge können wir erhalten, wenn die untere Luftschicht nicht ruht, sondern mit der horizontalen Geschwindigkeit a_3 strömt. Alsdann ergiebt sich

$$s_2\gamma(a_3 - a_2)^2 + a_1^2 s_1 = \frac{g\lambda(s_2 - s_1)}{2\pi}.$$

Ist $a_3 = a_2$, d. h. ziehen die Wellen mit derselben Geschwindigkeit wie die ganze untere Luftmasse dahin, so wird einfach

$$a_1^2 s_1 = \frac{g\lambda(s_2 - s_1)}{2\pi}.$$

In diesem Falle kommt nun die relative Geschwindigkeit beider Luftschichten zur Geltung, der Einfluss der Entfernung vom Erdboden fällt fort, und wir können aus der Wellenlänge und der relativen Geschwindigkeit den Unterschied der Dichtigkeit der beiden Luftschichten berechnen.

8. *Ueber die objective Demonstration der Wirbelbewegung; von A. Bock.*

Hr. A. Oberbeck gibt in einer Arbeit „Ueber discon-nuirliche Flüssigkeitsbewegungen“ [1]) eine vorzügliche Methode n, dieselben experimentell zu studiren. Auf Anregung von rn. Prof. Sohncke habe ich mich bemüht den ganzen Vor-ng zu projiciren. Der Versuch der Projection übertraf alle rwartung.

Sämmtliche in der angegebenen Arbeit beschriebenen rahlformen, namentlich die Wirbelbewegungen, das Hin-urchkriechen der Wirbelringe durcheinander, stellt sich in delloser Reinheit auf dem Projectionsschirme dar. Es zeigte ch die Methode speciell als äusserst praktisch zur Demon-ration der Wirbelbewegung vor einem grossen Auditorium r Vorlesungszwecke.

Statt des cylindrischen Glasgefässes Fig. 1 in der citirten bhandlung [2]) wurde ein viereckiger Trog aus Spiegelglasplatten, cm lang, 26 cm hoch und 7 cm breit mit reinem Wasser gefüllt, d in den Weg der Lichtstrahlen der electrischen Projections-npe gestellt, dass die Strahlen die 7 cm dicke Wasserschicht durchdringen hatten. Die Leitungsröhre aus Glas für die t irgend einer wasserlöslichen Anilinfarbe gefärbten Flüssig-it hatte eine lichte Weite von nur 2 mm und war an der Aus-ssöffnung einfach glatt und eben geschliffen. Der Hahn zt unmittelbar am Glastrichter und ist durch einen Schlauch it genannter Röhre verbunden, welche fest in ein Statif ge-annt in den Glastrog taucht. Der Trichter mit der ge-rbten Flüssigkeit ist auf einem besonderen Statif zum Heben id Senken befestigt, damit die Erschütterungen, welche durch effnen und Schliessen des Hahns hervorgerufen werden, sich cht auf die Ausflussöffnung übertragen.

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 2. p. 1—16. 1877.
2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 2. p. 5. 1877.

Als Projectionskopf dient ein altes photographisches Voig länder-Objectiv von 9 cm Linsendurchmesser und ca. 40 c Brennweite.

Die nothwendige und einzige Vorbedingung für ein tad loses Gelingen des Versuches in der Vorlesung ist die, da man die Flüssigkeiten mehrere Stunden vorher in den b treffenden Raum bringt, sodass keine Temperaturdifferenz mehr vorhanden sind. Im übrigen hat man sich vollkomm an die Vorschriften der oben citirten Arbeit zu halten.

München, Physik. Inst. d. techn. Hochschule 1895.

9. *Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffes; von K. Olszewski.*

(Aus dem „Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie", Juni 1895.)

(Hierzu Taf. I Fig. 6—7.)

In einer meiner früheren Abhandlungen[1]) habe ich eine neue Methode zur Bestimmung des kritischen Druckes der Gase beschrieben, die man kurzweg als Expansionsmethode bezeichnen könnte. Sie beruht nämlich darauf, dass ein Gas, welches sich unter hohem Druck befindet und eine höhere Temperatur als seine kritische besitzt, während einer langsamen Druckverminderung für kurze Zeit in den flüssigen Zustand übergeht. Man erkennt denselben stets an einer Trübung des Gases, welche immer in dem Augenblicke sich zeigt, in welchem bei der Expansion der kritische Druck des beobachteten Gases erreicht worden ist. Mittels dieser Expansionsmethode zeigte ich damals, dass der bis dahin unbekannte kritische Druck des Wasserstoffes 20 Atm. beträgt; gleichzeitig bewies ich auch an anderen Gasen, deren kritischer Druck genau bekannt war, und zwar an Aethylen und an Sauerstoff, dass die angewandte Methode richtig und zur Bestimmung des kritischen Druckes der Gase im allgemeinen anwendbar ist. Zugleich habe ich darauf hingewiesen, dass, solange wir keine anderen neuen Kältemittel kennen, welche uns noch niedrigere Temperaturen zu erzielen ermöglichen würden, als dies bei Anwendung des flüssigen Sauerstoffes und der verflüssigten Luft erreichbar ist, die Expansionsmethode als das einzige Hülfsmittel zur Bestimmung nicht nur des kritischen Druckes des Wasserstoffes, sondern auch seiner kritischen Temperatur, verbleibt. Denn wenn es gelingen möchte, die Temperatur des Wasserstoffes während

1) K. Olszewski, Ueber den kritischen Druck des Wasserstoffes, Abhandl. der Akademie der Wissenschaften in Krakau, **23.** p. 385. 1891 (polnisch); Bulletin Intern. de l'Acad. de Cr. Mai 1891, p. 192 (deutscher Auszug); Phil. Mag. (5) **39.** p. 199. 1895.

seiner Expansion bis zum kritischen Drucke (d. i. im Augenblicke des Aufkochens) mittels eines äusserst empfindlichen Messapparates zu bestimmen, so würde diese Temperatur ohne Zweifel der kritischen Temperatur dieses Gases entsprechen.

Als ich nun meine im Jahre 1891 begonnene Arbeit von neuem aufnahm, glaubte ich ein aus sehr dünnen Argentan- und Kupferdrähten bestehendes Thermoelement zur Temperaturmessung mit gutem Erfolge anwenden zu können. Ich kam aber auf Grund einiger in dieser Richtung vorgenommener Versuche sehr bald zur Einsicht, dass sich ein Thermoelement zu derartigen Experimenten keineswegs eignet. Erstens ist nämlich ein aus zwei zusammengelötheten Drähten bestehendes Thermoelement nie dünn genug, um die Temperatur des dasselbe umgebenden Gases augenblicklich anzunehmen. Ferner verliert das Thermoelement bei ganz niedrigen Temperaturen sehr rasch seine Empfindlichkeit und deshalb stehen die Ausschläge des Galvanometers in keinem proportionalen Verhältniss zu der mittels eines Wasserstoffthermometers gemessenen Temperaturerniedrigung. Somit ist das Messen niedriger Temperaturen vermittels eines Thermoelementes nur in den Grenzen möglich, innerhalb welcher dieses mit einem Wasserstoffthermometer genau verglichen wurde; jede Extrapolation würde zu ganz falschen Resultaten führen.

Nach misslungenen Versuchen mit einem Thermoelemente beschloss ich nun, die Bestimmung der kritischen Temperatur des Wasserstoffes vermittelst eines Platinthermometers vorzunehmen, welches auf der Abhängigkeit des Electricitätsleitungswiderstandes eines Platindrahtes von der Temperatur beruht. Auf die Anwendung dieses Grundsatzes beim Messen niedriger Temperaturen haben zwar schon Cailletet und Collardeau[1]), wie auch Guillaume[2]) aufmerksam gemacht, doch hat ihn in der Praxis thatsächlich zum erstenmal Witkowski[3]) angewendet. Die Versuche dieses Gelehrten zeigten, dass nach dem Wasserstoffthermometer das Platinthermometer

1) Cailletet u. Collardeau, Journ. de phys. 1888.

2) Guillaume. Arch. des sciences phys. et nat. de Genève, 1888

3) Witkowski, Bull. intern. de l'Acad. des sciences de Cracovie Mai 1891.

beim Messen niedriger Temperaturen die grössten Vortheile bietet. Es erfordert zwar eine sorgfältige Vergleichung mit einem Wasserstoffthermometer, weil die Veränderungen des Leitungswiderstandes im Platin denjenigen der Temperatur nicht genau proportional sind, jedoch in diesen Grenzen, innerhalb welcher es mit einem Wasserstoffthermometer verglichen wurde, kann es zu sehr genauen und schnellen Bestimmungen niedriger Temperaturen verwendet werden. Angesichts dessen, dass die Curve, welche das Verhältniss der mittels eines Wasserstoffthermometers gemessenen Temperaturen zu den Widerstandsänderungen des Platins zum Ausdruck bringt, einer Geraden sehr nahe kommt, erachte ich es als zulässig, beim Messen sehr niedriger Temperaturen mittels des Platinthermometers eine nicht zu weit gehende Extrapolation anzuwenden, zumal dabei der Fehler, welcher aus der unvollkommenen Proportionalität der Widerstandsänderungen zu den Temperaturänderungen resultirt, nicht mehr als 0,5° bis 1° betragen dürfte.

Ein Platinthermometer in der von Witkowski angegebenen Form entspricht vielerlei praktischen Zwecken, besitzt jedoch nicht die erforderliche und bei den von mir vorgenommenen Versuchen unbedingt nöthige Schnelligkeit der Angaben. Die Ursache dieser ungenügenden Schnelligkeit des Witkowski'schen Thermometers ist der zu wenig feine Platindraht (0,06 mm im Durchmesser), welcher ausserdem behufs Isolirung noch mit Seide übersponnen und zwischen zwei concentrischen, aus sehr dünnem Kupferblech bereiteten Hülsen dicht eingeschlossen ist. Um das für meine Zwecke erwünschte Thermometer thunlichst empfindlich zu machen, trachtete ich nach Möglichkeit alles die Geschwindigkeit der Wärmeleitung Störende und Vermindernde zu beseitigen. Es wurde somit ein bei weitem feinerer Draht aus chemisch reinem Platin benutzt, der nur 0,025 mm im Durchmesser hatte und mit Seide gar nicht übersponnen wurde, wodurch er die Temperatur des ihn umgebenden Gases äusserst schnell annehmen konnte. Der Draht wurde spiralförmig auf einen sehr zarten, aus Ebonit oder aus dünnen Glimmerblättchen bestehenden Träger aufgewunden, und zwar derart, dass die einzelnen Windungen voneinander um 1 mm oder $^1/_2$ mm entfernt, nirgends miteinander in

Contact waren. Die Drahtwindungen wurden auch nicht mit Kupferblech umhüllt, sondern blieben in unmittelbarer Berührung mit dem sie umgebenden Wasserstoffe, wodurch die Wirkung des Thermometers ausserordentlich beschleunigt wurde.

Die Zusammenstellung des von mir zur Bestimmung der kritischen Temperatur des Wasserstoffes angewandten Apparates war grösstentheils dieselbe wie diejenige, die ich bei Bestimmung des kritischen Druckes dieses Gases an den oben angeführten Stellen beschrieben habe. Deshalb glaube ich mich bloss auf die Beschreibung derjenigen Theile des Apparates beschränken zu dürfen, welche in den jetzigen Versuchen eine Veränderung erlitten haben.

Solange es darauf ankam, den kritischen Druck des Wasserstoffes mittels der Expansionsmethode zu bestimmen, konnte ich nicht umhin, ein Glasgefäss anzuwenden, in welchem der abgekühlte Wasserstoff von hohem Drucke expandirt wurde, da es doch bei jenen Versuchen sich darum handelte, den Druck im Augenblicke des Aufkochens des Wasserstoffes zu beobachten, was wohl nur in einem durchsichtigen Gefässe möglich war. Nachdem aber der kritische Druck des Wasserstoffes bestimmt worden ist, durfte man das brüchige und keinerlei Sicherheit gewährende Glasgefäss gegen ein metallenes eintauschen. Nun konnte man die Versuche mit vollkommener Ruhe vornehmen, ohne eine Explosion befürchten zu müssen, was natürlich die Anwendung von Drahtmasken und anderen Vorsichtsmaassregeln entbehrlich machte. Das an der Stelle des gläsernen benutzte Metallgefäss konnte viel umfangreicher sein und erlaubte gleichzeitig die Expansion von beträchtlich höheren Anfangsdrucken auszuführen, was insgesammt die Expansion bedeutend erfolgreicher machte und zur Genauigkeit der Temperaturmessung im Augenblicke der Expansion viel beitrug.

Die auf Taf. I, Fig. 6 angegebene Zeichnung[1]) stellt den Querschnitt des zur Temperaturbestimmung des Wasserstoffes im Expansionsaugenblicke dienenden Apparates dar. *a* ist ein auf 220 Atm. Druck erprobtes Stahlgefäss, in welchem sich der aus Ebonit oder Glimmer verfertigte Träger *b* sammt dem um ihn gewundenen Platindraht befindet. Fig. 7 stellt

1) Die Dimensionen der Zeichnung entsprechen $^2/_3$ der natürlichen Grösse.

die horizontale Projection des Trägers dar. Das eine Ende des Platindrahtes ist an das kupferne Röhrchen *c* angelöthet, welches, durch den oberen Theil des Gefässes *a* herausragend, mit einer Klemmschraube *d'* versehen ist; das zweite Ende des nämlichen Platindrahtes ist an das untere Ende des isolirten Kupferdrahtes *e* angelöthet, welcher, in das Röhrchen *c* fest eingekittet, durch dasselbe durchgeht, und oben gleichfalls mit einer Klemmschraube *d* versehen ist.

Im Laufe meiner Versuche bediente ich mich dreierlei Träger verschiedener Grösse, aus Ebonit oder aus Glimmer. In einigen der ersten Versuchsreihen gebrauchte ich einen Ebonitträger, dessen Höhe 20 mm, der Durchmesser 12 mm betrug. Die Abstände zwischen den einzelnen Platindrahtwindungen betrugen je ein halbes Millimeter, und der Leitungswiderstand des ganzen Drahtes bei 0° C. 241,4 Ohm. Bei einem weiteren Versuche gebrauchte ich einen Ebonitträger von 11 mm Höhe und 10 mm Durchmesser; der Leitungswiderstand des ebenfalls in $^1/_2$ mm-Abständen aufgewickelten Drahtes betrug 117,5 Ohm. Bei meinen letzten Versuchen dagegen bediente ich mich eines aus dünnen Glimmerblättchen verfertigten Trägers, der 20 mm hoch war und 11 mm im Durchmesser hatte; der Leitungswiderstand des in Abständen je eines Millimeters aufgewickelten Platindrahtes betrug 104,9 Ohm. Auf die präcise Ausführung dieser Träger legte ich sehr grosses Gewicht, da wohl von der sorgfältigen Herstellung derselben die Genauigkeit der Temperaturmessungen in hohem Grade abhängig ist. Ich sorgte also dafür, die Träger aus schlechten Wärme- und Electricitätsleitern anzufertigen, dieselben möglichst leicht und ihre Flügel an den mit Platindraht in Berührung kommenden Stellen möglichst dünn zu machen, damit dadurch die Berührungspunkte des Trägers mit dem Platindrahte thunlichst unbedeutend seien. Die Ausführung des Trägers aus Ebonit ist bequemer, dafür sind diejenigen aus Glimmer bedeutend leichter, und zwar wiegt mein grösserer Ebonitträger sammt Platindraht 0,679 g, der kleinere sammt Platindraht 0,218 g, der Glimmerträger hingegen sammt Draht nur 0,177 g. Der Platindraht des letzteren Trägers wiegt 11 mg und ist etwa 595 mm lang. Das sehr dünnwandige Glasröhrchen *f*, welches den Träger *b*

umgiebt, isolirt ihn während der Wasserstoffexpansion von dem Einflusse der wärmeren Wände des Stahlgefässes *a*.

Der obere Theil des Stahlgefässes *a* ist mittels einer leicht schmelzbaren Wismuthlegirung dicht verschlossen. Die Röhre *g* dient als Zuleitungsröhre für den Wasserstoff, der sich in einer 3 l fassenden eisernen Flasche unter einem Drucke von 170 Atm. befindet. Der untere Theil des beschriebenen Apparates taucht in flüssigen Sauerstoff, dessen Temperatur durch Evacuiren bis zu -210^0 erniedrigt werden kann: der Kautschukstöpsel *h* dient zur Befestigung des Apparates in dem oberen Deckel des Sauerstoffbehälters. Die Drähte *k k'* dienen zur Einschaltung des ganzen Messapparates in eine Wheatstone'sche Brücke zum Zwecke der Widerstandsbestimmung des um den Träger gewundenen Platindrahtes. Zum Messen des Widerstandes gebrauchte ich den schwachen Strom eines einzigen Leclanché-Elementes und schwächte ihn noch durch Einschaltung eines 1000 Ohm betragenden Widerstandes; hierdurch wurde die erwärmende Einwirkung auf das Platinthermometer vermieden, welche sich ohne Einschaltung des äusseren Widerstandes unverkennbar zu bemerken gab.

Der Verlauf des Versuches war folgender:

Um die Abhängigkeitscurve der Widerstandsänderungen des Platinthermometers von den mittels eines Wasserstoffthermometers gemessenen Temperaturänderungen aufzeichnen zu können, tauchte ich den ganzen beschriebenen Apparat der Reihe nach in schmelzendes Eis, in ein Gemisch von fester Kohlensäure mit Aether, in flüssigen Sauerstoff unter atmosphärischem Druck und zuletzt in solchen unter vermindertem Druck von 15 mm Quecksilber, und bestimmte die Widerstände des Platinthermometers in den niedrigen Temperaturen: 0^0, $-78{,}2^0$, $-182{,}5^0$, $-208{,}5^0$, die mit einem Wasserstoffthermometer gemessen wurden. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die Temperatur des Kältegemisches von Aether und fester Kohlensäure nur dann constant ist ($-78{,}2^0$), wenn das Gemisch im Ueberschusse aus Kohlensäure besteht und eine butterartige Consistenz zeigt; sobald nur Aether sich an der Oberfläche abzuscheiden anfängt, steigt auch allmählich die Temperatur des Gemisches.

Die Widerstandsänderungen aller drei in meinen Versuchen gebrauchter Platinthermometer waren einander vollkommen proportional, und zwar waren sie, auf 1000 Ohm Widerstand bei 0° Temperatur umgerechnet:

Mittels Wasserstoffthermometers gemessene Temperatur:	Widerstand des Platinthermometers:
0°	1000 Ohm
− 78,2°	800 „
−182,5°	523 „
−208,5°	453 „

Einem Grade des Wasserstoffthermometers entsprechen also:

im Intervalle	von	0°	bis	− 78,2°	2,557	Ohm
„ „	„	− 78,2°	„	−182,5°	2,655	„
„ „	„	−182,5°	„	−208,5°	2,692	„

Die letztere Zahl, d. i. 2,692 Ohm = 1° benutzte ich bei der Extrapolation, um Temperaturen unter − 208,5°, bei welchen schon das Platinthermometer mit dem Wasserstoffthermometer nicht verglichen werden konnte, zu bestimmen. Indem ich nun annahm, dass die Widerstandsänderungen den Temperaturänderungen unter − 208,5° proportional bleiben, beging ich augenscheinlich einen Fehler, welcher jedoch, in Betracht der sehr unbedeutenden Krümmung der den obigen Zahlen entsprechenden Curve, nur gering sein konnte, um so mehr, als die extrapolirten Temperaturen nicht sehr tief unter − 208,5° lagen.

Um die Widerstände des Platinthermometers während der Expansion des Wasserstoffes von hohem Drucke zu messen, führte ich in das mittels flüssigen Sauerstoffes auf − 208,5° abgekühlte Stahlgefäss *a* Wasserstoff unter einem Drucke von 120 bis 160 Atm. ein. Durch entsprechende Verminderung des Widerstandes im Widerstandskasten war das Gleichgewicht in der Wheatstone'schen Brücke aufgehoben und es erfolgte ein bedeutender Ausschlag des Galvanometers. Nachdem der Wasserstoff im Stahlgefässe die Temperatur des ihn umgebenden flüssigen Sauerstoffes bereits angenommen hatte, unterwarf ich ihn einer langsamen Expansion, und zwar bis zu seinem kritischen Drucke (20 Atm.), wenn ich seine kritische Temperatur messen wollte, oder bis zum gewöhnlichen Atmosphärendrucke, wenn ich seine Siedetemperatur bestimmen wollte.

Infolge der Abkühlung des Platinthermometers während der Wasserstoffexpansion und der dieser Abkühlung entsprechenden Abnahme seines Widerstandes kehrte das Galvanometer zur Nullstellung zurück, wenn der Widerstand des Widerstandskastens so gewählt war, dass er dem Widerstande des Platinthermometers im Augenblicke der Expansion gleich kam. Falls beim ersten Versuche das Galvanometer nicht genau auf den Nullpunkt zurückkehrte, änderte ich den Widerstand des Widerstandskastens entsprechend und wiederholte die einzelnen Versuche solange, bis die gewünschte Galvanometerstellung erreicht worden ist. Auf diese Weise führte ich sechs Reihen von Versuchen aus und jede von ihnen bestand aus mehreren Bestimmungen der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffes. Wie schon erwähnt, gebrauchte ich bei diesen Versuchen drei Platinthermometer von verschiedener Grösse. Als Kältemittel bediente ich mich in fünf Experimenten flüssigen Sauerstoffes, welcher unter dem Drucke von 18 bis 12 mm Quecksilber siedete; in einem Experimente wandte ich flüssige Luft an, die unter ebenso niedrigem Drucke siedete. Die erhaltenen Resultate stimmten trotz bedeutender Schwierigkeiten in der Ausführung derartiger Experimente genügend überein. Es ergaben sich die mittleren Werthe, berechnet auf Grund mehrerer übereinstimmender Versuche und entsprechend dem Widerstande von 1000 Ohm bei der Temperatur 0°, wie folgt:

Der Wasserstoff wurde expandirt bis zum Drucke von:	Widerstand des Platinthermometers.	Die entsprechenden Temperaturen berechnet durch Extrapolation:
20 Atm. (kritischer Druck)	383 Ohm	− 234,5° (krit. Temp.)
10 „	369 „	− 239,7°
1 „	359 „	− 243,5° (Siedetemp.)

Aus Obigem ist zu ersehen, dass die kritische Temperatur des Wasserstoffes bei − 234,5° und seine Siedetemperatur bei − 243,5° liegt. In einer vorläufigen Mittheilung in Nature[1]) habe ich − 233° als die kritische Temperatur des Wasserstoffes und − 243° als dessen Siedetemperatur angegeben. Diese Zahlen differiren somit nur wenig von denen, die ich auf Grund mehrerer jetzt ausgeführter Versuche erhalten habe. Zieht man ausserdem in Betracht, dass die durch Extra-

1) Olszewski, Nature. 21. Nr. 1325. 1895.

polation berechneten Temperaturen aus oben angegebennn Gründen etwas zu niedrig ausfallen mussten, so sind vielleicht die ursprünglich angegebenen Zahlen sogar wahrheitsnäher.

Ich zeigte oben, auf welche Weise man vermittels der Expansionsmethode die Abhängigkeit der Temperatur vom Drucke des verflüssigten Gases sogar in dem Falle bestimmen kann, wenn uns die angewendeten Kältemittel nicht erlauben, die kritische Temperatur des Gases zu erreichen. Dieser Methode gegenüber könnte man folgende Einwendungen machen: zuerst könnte man fragen, woher wir die Gewissheit haben, dass Wasserstoffgas, dessen Temperatur höher als seine kritische ist, während der Expansion eine Temperatur annimmt, welche derjenigen des verflüssigten Gases entspricht, wenn es sich unter einem Drucke von 20 Atm., bez. einer Atmosphäre, befindet. Wenn es wirklich der Fall wäre, so könnte man weiter Zweifel hegen, ob das gebrauchte Platinthermometer genau die Temperatur des ihn umgebenden Gases im Augenblicke seiner Expansion annimmt. Um mich zu überzeugen, inwiefern diese Einwendungen gelten können, wandte ich dasselbe Verfahren an, dessen ich mich auch bei der Bestimmung des kritischen Druckes des Wasserstoffes bediente, d. h. ich vollführte eine Reihe analoger Versuche mit Sauerstoff, dessen kritische Temperatur und Druck, wie auch die Dampftensionen bei intermediären Temperaturen von mir bereits vorher unter Anwendung des Wasserstoffthermometers bestimmt wurden.[1])

Diese Versuche führte ich in der oben beschriebenen Weise aus, mit dem Unterschiede, dass ich die mit Wasserstoff unter 170 Atm. Druck gefüllte eiserne Flasche durch eine andere ersetzte, die Sauerstoff unter 110 Atm. Druck enthielt, und zum Kühlen des Stahlgefässes flüssiges, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck siedendes Aethylen (— 103°) gebrauchte. Ich kühlte also den Sauerstoff unter dem Drucke von 110 bis 100 Atm. bis zu einer Temperatur ab, die um 16° höher war als seine kritische Temperatur, hernach unterwarf ich ihn einer Expansion bis zum Druck von 50,8 Atm. (kritischer Druck), von 32,6 Atm., von 19 Atm., von 10,2 Atm. und schliesslich bis zum gewöhnlichen Atmosphärendruck. Das

1) Olszewski, Compt. rend. **100.** p. 350. 1885.

Messen der Widerstände des Platinthermometers ging bei diesen Versuchen viel schneller vor sich, denn ich kannte aus meinen früheren Versuchen die Abhängigkeit der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes von seiner Dampftension und konnte daher beinahe genau die Widerstände im voraus berechnen, welche vor der Expansion in die Wheatstone'sche Brücke eingeschaltet werden sollten. Die erzielten Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Tension des Sauerstoffs:	Die mittelst Wasserstoffthermometer bestimmte Temperatur:	Die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, gemessen mit dem Platinthermometer unter Anwendung der Expansionsmethode:
50,8 Atm. (kritischer Druck)	− 118,8° (kritische Temperatur)	− 118° bis − 119,2° (kritische Temperatur)
32,6 „	− 130,3°	− 130°
19 „	—	− 140,5°
10,2 „	− 151,6°	− 152°
1 „	− 181,4 bis − 182,7° (Siedetemperatur)	− 181,3° bis − 182,5° (Siedetemperatur)

Die beinahe unverhoffte Uebereinstimmung der mittels beider Methoden erhaltenen Resultate zeigt, dass die oben gemachten Einwendungen unbegründet sind und dass die Expansionsmethode zur Bestimmung der kritischen und der Siedetemperaturen der Gase mit gutem Erfolge anwendbar ist. Zur Uebereinstimmung der Resultate trug unzweifelhaft auch der Umstand bei, dass man die mittels eines Platinthermometers gemessenen Temperaturen nicht zu extrapoliren brauchte, sondern dieselben durch Interpolation berechnen konnte. Die Anfangstemperatur des Sauerstoffes, bei welcher er der Expansion von hohem Drucke unterworfen wurde, lag zwar nur um 16° höher als seine kritische Temperatur, wo hingegen die Anfangstemperatur des Wasserstoffes um 26° höher war als seine kritische. Den unvortheilhaften Einfluss, welchen dies auf das Messen der kritischen Temperatur des Wasserstoffes ausüben konnte, trachtete ich jedoch durch höheren Anfangsdruck des Wasserstoffes auszugleichen, welcher den bei Versuchen mit Sauerstoff angewendeten Anfangsdruck um 50 bis 60 Atm. überstieg.

Zu Gunsten dieser von mir angewandten Expansionsmethode spricht auch die Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen durch die Theorie vorhergesehenen. Mein College,

Prof. L. Natanson, hat nämlich, noch bevor ich meine soeben beschriebenen Versuche angestellt hatte, auf Grund des Gesetzes der thermodynamischen Uebereinstimmnng die wahrscheinliche kritische und Siedetemperatur des Wasserstoffes berechnet[1]), und die von ihm angegebenen Zahlen weichen von den durch Versuche ermittelten nur unbedeutend ab. Ausserdem hat Prof. Natanson bewiesen, dass sich diese Methode durch thermodynamische Gesetze begründen lässt.[2])

Krakau, Chemisches Universitätslaboratorium.

1) L. Natanson, Bulletin International de l'Acad. des sciences de Cracovie, Mars. p. 93. 1895; Ztschr. f. physik. Chemie. 17. Heft 1.

2) L. Natanson, Bullet. Int. Avril. p. 130. 1895; Ztschr. f. physik. Chemie. 17. Heft 2.

10. *Ueber die Herstellung von Wirbelbewegungen in idealen Flüssigkeiten durch conservative Kräfte; von J. R. Schütz.*

1. Ein Fundamentalsatz der hydrodynamischen Wirbeltheorie ist dieser:

„Kein Theilchen einer idealen Flüssigkeitsmasse, in welcher eine beliebige Druckvertheilung herrschen mag und auf welche beliebige äussere conservative Kräfte wirken, kann je in Rotation sein, wenn es nicht schon von Anfang an in Rotation begriffen war.“ [1])

Wenn sich nichtsdestoweniger Wirbelbewegungen in beliebigen Flüssigkeiten, *zumal vermittelst rasch abklingender Druckdifferenzen,* mit bemerkenswerther Leichtigkeit erzeugen lassen, so liegt es nahe, dieses regelwidrige Verhalten der Flüssigkeiten ihrem Mangel an *idealem* Verhalten zuzuschreiben; und so gross ist das Vertrauen in die absolute Zuverlässigkeit des oben citirten Satzes, dass Lord Kelvin auf denselben seine berühmt gewordenen Ideen über die Constitution der ponderablen Materie gestellt hat.

Es ist indess nicht unbemerkt geblieben, dass gerade bei den Versuchsanordnungen, bei welchen die Herstellung der Wirbelringe am regelmässigsten und zuverlässigsten gelingt, *der Grad* des idealen Verhaltens der Flüssigkeit für das experimentelle Ergebniss merklich irrelevant ist; und die dem Theoreme zugemessene grosse Tragweite möchte für sich allein schon eine scharfe Abgrenzung seines Evidenzbereiches wünschenswerth erscheinen lassen.

Aus der nachfolgenden kleinen Studie über diesen Gegenstand resultirt die Bemerkung: *dass der eingangs citirte Satz*

1) von Helmholtz hat diesen Satz zuerst für *incompressible* Flüssigkeiten ausgesprochen; für ideale *compressible* Flüssigkeiten ist er in der hydrodynamischen Literatur theils ausdrücklich, theils stillschweigend allenthalben angenommen.

zwar für jede ideale Flüssigkeit, die sich allenthalben und fortdauernd im vollkommenen[1]) *thermodynamischen Gleichgewichte befindet, uneingeschränkte Giltigkeit besitzt, gleichviel ob die Flüssigkeit compressibel oder incompressibel ist; dass er aber im allgemeinen auf andere Flüssigkeiten auch dann nicht angewendet werden darf, wenn dieselben vollkommen ideal und incompressibel sind.*

2. Wir verstehen unter den Grössen ϱ, p, X, Y, Z und u, v, w der Reihe nach die Dichte, den Druck, die äusseren Kräfte und die Strömungsgeschwindigkeiten, welche in der vollkommen reibungslos vorausgesetzten Flüssigkeit zur Zeit t im Punkte x, y, z herrschen. Dann gelten die Bewegungsgleichungen

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} X-\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial z},\\ Y-\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial v}{\partial t}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}+w\frac{\partial v}{\partial z},\\ Z-\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial w}{\partial t}+u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}+w\frac{\partial w}{\partial z}, \end{aligned}\right.$$

$$(2)\qquad \frac{\partial \varrho}{\partial t}=-\left(\frac{\partial \varrho u}{\partial x}+\frac{\partial \varrho v}{\partial y}+\frac{\partial \varrho w}{\partial z}\right).$$

Indem man die zweite dieser Gleichungen nach z, die dritte nach $(-y)$ differentirt, die beiden so erhaltenen Gleichungen addirt und das Resultat passend ordnet, erhält man

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial Y}{\partial z}-\frac{\partial Z}{\partial y}-\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right)\\ &\quad=\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial y}\right)-\frac{\partial u}{\partial x}\left(\frac{\partial v}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial y}\right)\\ &\quad-\frac{\partial v}{\partial x}\left(\frac{\partial w}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial z}\right)-\frac{\partial w}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}\right)\\ &\quad+\left(\frac{\partial v}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right). \end{aligned}\right.$$

Hierin bezeichnet d/dt eine *totale* Differentiirung nach der Zeit. Die Annahme, dass die äusseren Kräfte *conservativer* Natur sind, bringt den Term $\partial Y/\partial z-\partial Z/\partial y$ zum Ver-

1) Hierzu ist erforderlich, dass die Flüssigkeit mit einer zweiten thermodynamischen Phase coexistirt.

schwinden, und durch Einführung der Rotationsgeschwin keiten

$$(4)\qquad \begin{cases} \xi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}\right), \\ \eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}\right), \\ \zeta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}\right) \end{cases}$$

vereinfacht sich die Gleichung (3) zu der folgenden:

$$(5)\qquad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\right) = \frac{d\xi}{dt} - \xi\frac{\partial u}{\partial x} \\ \quad - \eta\frac{\partial v}{\partial x} - \xi\frac{\partial w}{\partial x} + \xi\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right), \\ \text{beziehentlich} \\ \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right) = \frac{d\eta}{dt} - \xi\frac{\partial u}{\partial y} \\ \quad - \eta\frac{\partial v}{\partial y} - \zeta\frac{\partial w}{\partial y} + \eta\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right), \\ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}\right) = \frac{d\zeta}{dt} - \xi\frac{\partial u}{\partial z} \\ \quad - \eta\frac{\partial v}{\partial z} - \zeta\frac{\partial w}{\partial z} + \zeta\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right). \end{cases}$$

3. Wenn für ein Flüssigkeitstheilchen ξ, η, ζ gleichz Null sind, so gelten demnach für dasselbe zu dieser Zeit Differentialgleichungen

$$(6)\qquad \begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\right), \\ \frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right), \\ \frac{d\zeta}{dt} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{2\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Die Ausdrücke rechts vom Gleichheitszeichen sind aber, wenn man nicht besondere Voraussetzungen macht allgemeinen um einen endlichen Betrag von Null verschie und zwar nicht nur für compressible, sondern auch für kommen incompressible Flüssigkeiten, insoweit diesem Beg noch ein physikalischer Sinn innewohnt. [1])

1) Vgl. hierzu auch meine nachfolgende Note über eine be theoretischen Einführung incompressibler Flüssigkeiten gebotene

Wir können aber diese Ausdrücke durch die Forderung zum Verschwinden bringen, das der Ausdruck $dp/2\varrho$ *ein vollständiges Differential* sein soll. Dies letztere wäre

I. für jede Flüssigkeit der Fall, in der sich alle möglichen Druckschwankungen entweder *vollkommen isotherm* oder *vollkommen adiabatisch* ausgleichen; es ist durchaus nicht zu erwarten, dass in *bewegten* Flüssigkeiten (geschweige denn in solchen mit discontinuirlichen Störungen, wefche mit der Entstehung von Wirbeln nothwendig verknüpft sind), eines dieser Extreme auch nur angenähert allgemein statt habe.

II. Der zweite Fall aber, in welchem einer möglichen Realisirung der obigen Forderung ein theoretisches Bedenken im allgemeinen nicht entgegensteht, ist der, dass die Flüssigkeit mit einer zweiten thermodynamischen Phase coexistirt und sich mit dieser allenthalben und fortdauernd im vollkommenen thermodynamischen Gleichgewichte befindet.

4. Es sei noch die Bemerkung gestattet, dass *die übrigen Fundamentalsätze* der hydrodynamischen Wirbeltheorie, welche sich auf die Bewegungserscheinungen fertiggestellter Wirbelringe beziehen, durch die obigen wesentlich physikalischen Betrachtungen nicht berührt werden; sie haben vielmehr in aller Strenge statt, sobald das Spiel der Druckimpulse aufgehört hat. In der That sagen alsdann diese Sätze rein geometrische, bez. kinematische Wahrheiten aus, welche im Grunde genommen jeder physikalischen Voraussetzung entbehren können.

Göttingen, Physik. Inst. d. Univ., März 1895.

---

sicht; wer Paradoxa liebt, kann sagen, dass in einer *incompressiblen* Flüssigkeit Wirbelbewegungen unmöglich, in einer *unendlich wenig compressiblen* Flüssigkeit aber mit Leichtigkeit erzeugt werden können.

11. *Ueber eine bei der theoretischen Einführung incompressibler Flüssigkeiten gebotene Vorsicht; von J. R. Schütz.*

1. Von einer *vollkommen incompressiblen* Flüssigkeit darf zweifellos mit demselben Rechte gesprochen werden, mit welchem man etwa in der Mathematik von einer unendlich grossen oder unendlich kleinen Grösse zu reden gewohnt ist. Aber nicht mit *grösserem* Rechte; wird zumal der Begriff der Incompressibilität in den analytischen Calcül eingeführt, so ist hierbei jedenfalls die Vorsicht geboten, *dass man zuvörderst die Flüssigkeit als compressibel behandelt und erst am Schlussresultat den Grenzübergang zur Incompressibilität macht.* In den meisten Fällen wird man dabei freilich zu demselben Ziele gelangen, welches auch ohne diesen Umweg rascher erreicht worden wäre; es ist aber ein Leichtes, Fälle anzugeben, in welchen diese zwei Wege zu weit auseinanderstehenden Resultaten führen.

Das oben geforderte vorsichtige Verfahren hat übrigens auch einen wohlberechtigten *physikalischen* Sinn. Denn da man keinen Anstand nimmt, auch in vollkommen incompressiblen Flüssigkeiten noch Druckschwankungen zuzulassen, so müssen schlechterdings auch Dichtigkeitsschwankungen als nothwendig coexistirend eingeräumt werden; die, wenn man so will, unendliche Kleinheit der letzteren darf uns aber offenbar nicht der Nothwendigkeit überheben, uns in jedem Falle davon zu überzeugen, von welcher Grössenordnung ihr Einfluss auf die Bewegung der Flüssigkeit ist.

Wir definiren deshalb: *Eine Flüssigkeit ist vollkommen incompressibel, wenn sich deren Dichte von Zeit zu Zeit und von Ort zu Ort jedenfalls nur um Beträge ändern kann, die kleiner sind als jede angebbare kleine Grösse.*

2. Es soll nun der analytische Ausdruck für die Incompressibilitätsbedingung aufgestellt werden. Nach dem Vor-

gange Euler's sind wir gewohnt, denselben in der Gleichung zu sehen

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \varrho u}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v}{\partial y} + \frac{\partial \varrho w}{\partial x}\right) = 0,$$

worin u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten der Strömung und ϱ die Dichtigkeit zur Zeit t im Punkte x, y, z bedeuten. Indess ist dieser Ausdruck zwar sicherlich eine hinreichende, aber durchaus keine nothwendige Bedingung für die Incompressibilität. Denn es widerstreitet der im Artikel 1 gegebenen Definition keineswegs, dass die Grösse $\partial \varrho / \partial t$ jeden beliebigen endlichen Betrag annehmen kann; und dasselbe gilt auch von den Grössen $\partial \varrho / \partial x$, $\partial \varrho / \partial y$, $\partial \varrho / \partial z$, wobei wir selbst noch voraussetzen dürfen, dass sowohl ϱ als dessen ersten Derivirte *stetige* Functionen des Ortes und der Zeit sind.

Es entspricht vielmehr dem Sinn dieser Definition allein nur, als die nothwendige und hinreichende Bedingung für die vollkommene Incompressibilität einer Flüssigkeit die Forderung hinzustellen, *dass die bestimmten Integrale*

$$\int \frac{\partial \varrho}{\partial t} dt, \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dx, \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial y} dy, \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dz,$$

genommen über jede angebbare Integrationsstrecke, Beträge liefern, die jedenfalls kleiner sind, als jede angebbare kleine Grösse. Hierzu mag aber betont werden, *dass dagegen ein beliebig erstrecktes bestimmtes Integral von der Form*

$$\int \frac{\partial \varrho}{\partial t} dx, \quad \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dt \text{ oder } \int \frac{\partial \varrho}{\partial x} dy \text{ etc.}$$

auch für vollkommen incompressible Flüssigkeiten im allgemeinen einen endlichen Betrag repräsentirt.

3. Um das Besprochene an einem einfachen Beispiele zu versinnlichen, setzen wir etwa

$$\varrho = C + f(x, y, z, t),$$

worin C eine Constante ist, während wir über die Function f der Variabelen x, y, z und t so verfügen, dass ihr absoluter Betrag, wenn die Flüssigkeit incompressibel ist, gegenüber C jedenfalls verschwindet.

Es kann nun z. B. der Grenzübergang zur Incompressibilität willkürlich dadurch hergestellt werden, dass man fordert, es solle für vollkommen incompressible Flüssigkeiten

eine gewisse Grösse V, in der man, wenn man so lieber will, auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinalwellen in der Flüssigkeit sehen darf, grösser werden, als jede angebbare Grösse G. Die Incompressibilitätsbedingung kann dann so geschrieben werden

$$\lim \varrho = \text{const.}$$
$$(V > G)$$

Aber man erkennt, dass hierdurch nicht zugleich die Gleichungen verbürgt sind

$$\lim \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \quad \text{oder} \quad \lim \frac{\partial \varrho}{\partial x} = 0 \text{ etc.}$$

Denn man braucht, um nur ein einziges Beispiel hinzuschreiben, bloss etwa

$$\varrho = C + \frac{a}{V} \sin b(c + Vt)$$

zu setzen (worin a, b, c noch beliebige Functionen von x, y, z sein können) um zwar der Bedingung

$$\lim \varrho = \text{const.}$$

zu genügen, während gleichzeitig der Grenzwerth

$$\lim \frac{\partial \varrho}{\partial t} = a \,.\, b \cos b(c + Vt)$$

im allgemeinen um einen endlichen Betrag von Null verschieden ist.

Es resultirt hieraus die Regel, dass wir ohne Bedenken die Dichte ϱ einer als incompressibel vorausgesetzten Flüssigkeit immer dann, aber auch nur dann schon zu Beginn der Rechnung gleich einer Constanten setzen dürfen, wenn dieselbe im Verlaufe der Rechnung keinerlei Differentiiroperationen mehr unterliegt.

Göttingen, Physik. Inst. d. Univ., März 1895.

12. *Ueber eine Vorrichtung um Messinstrumente gegen die Erschütterungen des Bodens zu schützen; von W. H. Julius.*

(Der Kon. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam mitgetheilt in der Sitzung vom 25. Mai 1895.)

(Hierzu Taf. I Fig. 8.)

Den meisten Physikern, welche ihre feineren Messungen in der Mitte einer belebten Stadt durchzuführen haben, sind die unaufhörlichen Erschütterungen der auf weichem Boden stehenden Gebäude leider wohl bekannt. Der Einfluss dieser Erschütterungen auf die Ruhe frei aufgehängter Körper, wie z. B. der Magnetsysteme unserer Galvanometer, ist im allgemeinen um so grösser, je leichter das System und je geringer dessen Trägheitsmoment bezogen auf die verticale Axe ist.

H. du Bois und H. Rubens haben die Bedingungen entwickelt [1]) — und bei der Construction der Magnetsysteme ihres Galvanometers möglichst vollständig berücksichtigt — die ein an einem torsionslosen Faden aufgehängter Körper erfüllen muss, damit kleine Verschiebungen des Aufhängepunktes wenigstens keine Drehungen des Systems um eine verticale Axe veranlassen können und also das Bild einer Scala nicht ablenken.

Wenn man ein System so angefertigt hat, dass es den von ihnen gestellten Anforderungen wirklich Genüge leistet, so ist jedenfalls ein grosser Schritt vorwärts gethan. Leider ist es aber sehr schwierig, ganz besonders bei kleinen Systemen, die „Trägheitssymmetrie" mit der erforderlichen Genauigkeit herzustellen und während der Handhabung des Apparates zu erhalten. Ich habe das noch vor kurzem bei der Construction äusserst leichter Radiomikrometerkreise besonders unangenehm empfunden und gewann die Ueberzeugung, dass der Besitz eines erschütterungsfreien Aufstellungsortes für den ganzen

1) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. 48. p. 241. 1893.

Apparat doch eigentlich eine nothwendige Bedingung sei, um mit demselben arbeiten zu können.

Höchstwahrscheinlich wird schon mancher mit mehr oder weniger gutem Erfolge gegen die Erschütterungen des Bodens gekämpft haben. So viel ich weiss, sind aber nur wenige wohlgelungene Versuche in dieser Richtung veröffentlicht worden.

In „Monthly notices of the Royal Astronomical Society", 17. p. 160, beschreibt Airy eine von ihm benutzte Vorrichtung, um einen ruhigen Quecksilberhorizont zu bekommen. Er stellt das Quecksilbergefäss auf eine Tischplatte, welche an Kautschukbändern aufgehängt ist. Die Aufhängepunkte befinden sich oben an einem kleinen Holzgerüst, welches auf eine zweite Tischplatte befestigt ist, die ihrerseits wiederum an Kautschukbändern hängt. Diese Combination wiederholt sich noch einmal.

Auch im physiologischen Laboratorium der Universität in Leyden ist eine erschütterungsfreie Aufstellung seit einiger Zeit in Gebrauch, und zwar mit vorzüglichem Erfolg. Prof. Einthoven hat dort den Meniscus eines Capillarelectrometers — dessen Bewegungen bei 800maliger Vergrösserung photographirt werden — vollständig gegen das Rütteln geschützt, indem er den Apparat auf einer grossen eisernen Platte befestigt hat, welche auf Quecksilber schwimmt.

Es war mir wegen verschiedener Ursachen nicht möglich, bei einer gewissen Untersuchung die letzterwähnte Methode zu benutzen, hauptsächlich weil die hierzu erforderliche Einrichtung in meinem speciellen Falle in sehr grossem Maassstabe hätte ausgeführt werden müssen.

Da es mir nun vor kurzem gelang, denselben Zweck auf ganz anderem Wege zu erreichen, halte ich es nicht für überflüssig, auch meine Resultate mitzutheilen.

Meine Ueberlegungen richteten sich auf folgende zwei Punkte:

1. die immer wechselnden Kräfte, denen der zu schützende Apparat durch die Bewegung seiner Verbindungsstellen mit der Umgebung ausgesetzt ist, möglichst zu schwächen;

2. die Bedingungen so zu wählen, dass diese geschwächten Kräfte möglichst wenig Veränderung bringen können in der

Lage der verschiedenen Punkte des Apparates und speciell derjenigen Punkte, deren Stabilität am nothwendigsten ist.

Dies führte, nach einigen vorläufigen Versuchen, auf die folgende Construction.

An einem Balken (Fig. 8) (der am besten ohne Verbindung mit der Zimmerdecke in den Wänden eingemauert ist) oder an einer hohen Wandconsole sind in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ABC drei Stahldrähte von 2—3 m Länge befestigt. Unten an diesen hängt ein nicht sehr schweres aber doch stark construirtes Stativ (in der Figur in ungefähr $^1/_{15}$ der wirklichen Grösse abgebildet), in dessen Mitte sich ein Cylinder mit Zahnstange befindet. Längs dieser lässt sich ein Gewicht G von 3 oder 4 Kg mit Hülfe eines Zahnrades auf und nieder schieben und durch eine (in der Zeichnung nicht sichtbare) Klemmschraube in jeder Höhe fixiren. Auf das Tischchen stellt man das zu schützende Instrument in solcher Weise auf, dass sein Schwerpunkt in die Axe der ganzen Vorrichtung kommt, und schraubt es am besten fest.

Indem man nun das Gewicht G verschiebt, ist man im Stande den Schwerpunkt des ganzen aufgehängten Systems in verticaler Richtung zu verschieben. Die Befestigungspunkte $A'B'C'$ der Drähte sollen sich senkrecht unter den Punkten A, B, C befinden.

An die Fussplatte des Stativs sind noch drei Stellschrauben angebracht. Dieselben werden nur gebraucht, wenn man an dem Apparat etwas zu verändern hat; in jenem Falle wird ein gewöhnlicher verstellbarer Tisch, der sich dicht darunter befindet, ein wenig in die Höhe geschoben, sodass das Stativ darauf ruht.

Untersuchen wir jetzt den Einfluss, den bei dieser Anordnung die theils periodischen, theils unregelmässigen allseitigen Verschiebungen der Punkte A, B, C auf das Instrument ausüben werden, und fassen wir dabei zunächst nur die horizontalen Componenten der Bewegungen ins Auge.

Als erste Annäherung darf man jedenfalls voraussetzen, dass die drei Aufhängepunkte ganz ähnliche Bewegungen gleichzeitig ausführen, und dass also die Wellenzüge in den Drähten mit gleicher Phase anfangen. Wenn nun die Drähte

gleich stark gespannt sind (und das wird der Fall sein, wenn der Schwerpunkt in der Verbindungslinie der Mittelpunkte der Dreiecke ABC und $A'B'C'$ liegt), so kommen die drei Wellen auch immer mit gleicher Phase unten an und ertheilen dort in einem bestimmten Momente der hängenden Masse (die wir uns als ganz feste vorstellen) in den Punkten A', B' und C' drei gleiche und gleichgerichtete horizontale Impulse.

Liegt der Schwerpunkt des Körpers über oder unter der Ebene $A'B'C'$, so wird der Antrieb nicht nur eine Verschiebung des Schwerpunktes, sondern ausserdem eine Drehung um eine horizontale, durch denselben gehende Axe hervorbringen. Die Gleichheit der Spannung in den Drähten wird dadurch gestört und das System wird in Schwingungen von ziemlich kurzer Periode um eine solche horizontale Axe versetzt.

Sorgen wir aber dafür, dass der Schwerpunkt sich gerade in der Ebene $A'B'C'$ befindet, so vermeiden wir jedenfalls die bezeichneten Drehungen und Schwingungen ganz.

Ferner könnte das System noch in drehende Schwingungen um die verticale Axe OO' gerathen. Diese Bewegungsart würde zunächst auftreten, wenn sich das obere Dreieck um irgend eine verticale Axe drehte. Es ist aber klar, dass die gewöhnlichen Erschütterungen eines Hauses zu solchen Drehungen in weit geringerem Maasse als zu Parallelverschiebungen der Punkte A, B, C Anlass geben. Indessen könnten auch die Parallelverschiebungen eine Drehung des unteren Dreiecks herbeiführen, aber nur dann, wenn die drei Drähte ungleich gespannt wären, wodurch die Wellen mit ungleicher Phase ankommen würden — und diesen Fall haben wir gerade auszuschliessen gesucht. Drehungen um OO' sind also, als Folge der Erschütterungen, kaum zu erwarten.

Die horizontalen Verrückungen des Schwerpunktes aber sind unvermeidlich und werden sich bei regelmässiger Wiederkehr der Impulse zu Pendelschwingungen der ganzen Vorrichtung um den Punkt O ausbilden können; wobei jedoch die verticale Axe des Instrumentes sich selbst genau parallel bleibt.

Es soll hier bemerkt werden, dass es für jedes Gebäude Schwingungen von bestimmter Dauer gibt, welche durch die unregelmässigen Bodenerschütterungen bisweilen besonders

stark hervorgerufen werden. Man muss also darauf vorbereitet sein, dass zufällig zwischen diesen Perioden und denen der Aufhängevorrichtung ein einfaches Verhältniss bestehen könnte, was für die Ruhe des Systems bedenklich wäre. In solchem Falle müsste man die Länge der Drähte ein wenig ändern; meistens wird das aber nicht nöthig sein. Je grösser die eigenthümliche Periode des Systems gegen die am meisten vorkommenden Erschütterungsperioden ist, um so geringer ist im allgemeinen die Gefahr für das Eintreten grosser Schwingungsamplituden. Deshalb soll man die Drähte nicht zu kurz nehmen.

Um ferner die pendelartigen und drehenden Eigenschwingungen des Systems — welche doch immerhin in gewissem Grade hervortreten werden, zumal weil auch Luftströmungen dieselben verursachen können — schnell zu beruhigen, wenden wir Flüssigkeitsdämpfung an. Es befinden sich zu dem Zwecke an der Peripherie des Stativs drei starke Messingdrähte, deren jeder ein System von zwei sich senkrecht schneidenden Blechplatten trägt, welche in kleine Gefässe mit Flüssigkeit ganz untertauchen. Die Gefässe sind auf irgend eine Weise an der Wand oder am Boden befestigt.[1])

Indem man also den Schwerpunkt in die Mitte des Dreiecks $A' B' C'$ versetzt, hat man erreicht, dass die horizontalen, in den Scheitelpunkten angreifenden Kräfte allen Punkten des Körpers gleiche und gleichgerichtete Verschiebungen ertheilen; wodurch also ausgeschlossen ist, dass gewisse hervorragende Theile (z. B. ein Torsionskopf) übermässig grosse Bewegungen ausführen; indem man die Aufhängedrähte lang und folglich die Periode der Eigenschwingungen des Systems gross nimmt, ist die Gefahr des Mitschwingens mit gewissen Perioden der Bodenbewegungen vermindert; und durch die Dämpfungsvorrichtung schliesslich bringt man die überhaupt noch auftretenden Schwingungen bald zur Ruhe.

1) Hr. W. v. Uljanin aus Moskau, der gelegentlich eines Besuches in Amsterdam meine Aufhängevorrichtung sah und mir später brieflich mittheilte, er habe die Methode mit bestem Erfolge in Berlin angewandt, zieht es vor, statt der Flüssigkeitsdämpfer einfach ganz lockere Wattebüschel zu benutzen.

Die vorhergehenden Betrachtungen beziehen sich nur auf die Art und Weise, auf welche das Gleichgewicht des Apparates durch die Einwirkung gewisser Kräfte gestört wird. Jetzt bleibt uns noch zu untersuchen übrig, inwiefern unsere Vorrichtung auch der anderen Eingangs erwähnten Absicht entspricht, nämlich dass man die Kräfte selbst möglichst schwächen soll.

Wie gross die erschütternden Kräfte sind, wenn das Instrument einfach auf einem Tisch steht, ist schwer zu sagen, denn dabei kommen Reibungswiderstände, Masse des Tisches u. s. w. mit ins Spiel. Ist der Apparat an einem steinernen Pfeiler gut befestigt, so sind die Kräfte sicher sehr gross, denn er würde in jenem Falle den Bewegungen des Pfeilers vollständig und unmittelbar folgen müssen.

Hängt ein Körper an einem Draht, so können wir in Bezug auf die Grösse der wirkenden Kräfte etwas Näheres aussagen. Man betrachte den Draht als eine vollkommen biegsame gespannte Saite, in welcher durch die horizontalen Verrückungen des oberen Endes transversale Wellen entstehen. Dieselben werden am unteren Ende beinahe ungeschwächt zurückgeworfen. Bei gegebener Spannung und gegebener Amplitude der Bewegungen des Aufhängepunktes werden, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher diese Bewegungen stattfinden, Wellen von verschiedener Länge und verschiedener „Neigung" gegen die Ruhelage durch den Draht wandern. Die Kraft, welche auf den unteren Befestigungspunkt des Drahtes wirkt, ist nun in jedem Augenblicke von der Neigung der Welle daselbst abhängig, und zwar gleich dem spannenden Gewichte multiplicirt mit dem Sinus des Neigungswinkels.

Es sei a mm die grösste Elongation des Aufhängepunktes; die Länge des Drahtes sei 2 m; so ist, falls die Bewegungen langsam, also die Wellen sehr lang sind, der maximale Neigungswinkel $a/2000$. Setzen wir das spannende Gewicht gleich 4000 g; die Masse von 1 m des Drahtes gleich 2,5 g, so berechnet sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversalwellen auf 125 m pro Secunde. Wenn nun einmal der Aufhängepunkt eine harmonische Bewegung ausführte mit einer Periode von $1\frac{2}{25}$ Sec., so würde der Draht gerade gleich einer

ganzen Wellenlänge sein. Für den maximalen Neigungswinkel findet man in diesem Falle

$$\frac{\frac{\pi}{2}\,a}{\frac{1}{4}\,\lambda} = \frac{2\pi a}{2000}.$$

Je kürzer die Schwingungsdauer, desto grösser ist bei gegebener Amplitude die maximale Neigung. Die verschiedenen Werthe, welche der Neigungswinkel durchläuft, hängen von den absoluten Geschwindigkeiten des Aufhängepunktes ab. Dies gilt gleichfalls, wenn die Bewegung nicht harmonisch ist. Wenn nun z. B. zu einer gewissen Zeit die absolute Geschwindigkeit des bezeichneten Punktes gleich der maximalen Geschwindigkeit einer harmonischen Bewegung von 62,5 Perioden pro Secunde und einer Amplitude von 0,1 mm wäre, so wäre die entsprechende Neigung der Welle

$$\frac{2\pi a}{2000} = \frac{\pi}{10000}$$

und die Kraft

$$\frac{\pi}{10000} \times 4000 = 0{,}4\,\pi\,\mathrm{g}.$$

In diesem Falle würde also auf unsere Masse von 4000 g eine Kraft von nur etwa 1 g wirken.

Aus dieser Betrachtung kann man sich über die Grösse der ins Spiel tretenden Kräfte einigermaassen eine Vorstellung bilden.

Wir haben bis jetzt die verticalen Componenten der Verrückungen ausser Acht gelassen. Dieselben üben auf den hängenden Körper grössere Kräfte aus als die horizontalen Componenten. Denn es betrage z. B. die verticale Verrückung eines Aufhängepunktes $1/n$ von der elastischen Verlängerung, welche der Draht durch die Belastung erfahren hat, und es befinde sich der Körper noch in der Gleichgewichtslage, so ist die Kraft, welche ihn zu bewegen strebt, $= \pm 1/n$ seines Gewichtes. Da nun der Stahldraht im soeben aufgeführten Beispiel eine Verlängerung von kaum 1,5 mm erfahren würde, während das spannende Gewicht 4 kg betrug, so entsprächen Verrückungen von 0,1 mm schon Kräften von einigen Hectogrammen. Auch deshalb empfiehlt es sich lange Drähte zu benutzen.

Rein verticale Erschütterungen sind aber für Galvanometer und ähnliche Apparate am wenigsten schädlich. Nur soll die Bedingung erfüllt sein, dass die Störungen in den Stützpunkten A', B' und C' gleichzeitig eintreffen, sonst würden Drehungsmomente um horizontale Axen auftreten und die Bewegungen des Instrumentes wären nicht rein vertical. In dem ungleichzeitigen Eintreffen der von ursprünglich gleichzeitigen verticalen Verrückungen herrührenden Wellen liegt vielleicht eine Hauptursache dafür, dass die Versuche, einen Apparat durch Unterstützung mittels Kautschuk, Filz oder Spiralfedern gegen das Rütteln zu schützen, in den meisten Fällen misslingen. Bei unserer Vorrichtung dagegen müssen die Impulse ziemlich genau gleichzeitig ankommen, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinalwellen in Saiten fast ausschliesslich von deren Material und nur in geringem Maasse von der Spannung abhängig ist, und weil überdies noch die Spannung der drei Drähte als gleich vorausgesetzt werden darf.

Was nun den praktischen Werth der vorstehenden Betrachtungen anbelangt, so kann ich nur auf einige vorläufige Beobachtungen hinweisen, weil ein starkes, der Beschreibung entsprechendes Stativ mit verstellbarem Schwerpunkt noch nicht fertig ist. Ich habe aber Versuche angestellt mit einem Radiomikrometerkreise von 20 mg, der innerhalb eines gut 2 kg schweren Apparates an einem $1^1/_2$ Mikron dicken, 5 cm langen Quarzfaden aufgehängt war. Wenn der Apparat auf einem steinernen Pfeiler stand, zeigte das System eine so grosse Beweglichkeit, dass ein von dem Spiegelchen auf eine 2 m entfernte Scala entworfenes Lichtbild fortwährend Schwingungen von 10—20 mm Amplitude ausführte. Stand das Instrument auf einem nicht vom Fussboden isolirten Tische, so reichten ein Paar Schritte aus, um das Lichtbild in Schwingungen von mehreren Decimetern zu versetzen. Sobald jedoch der Apparat an drei dünnen Stahldrähten von 1,5 m Länge aufgehängt und in solcher Weise an diesen befestigt war, dass der Schwerpunkt nach roher Schätzung in der Unterstützungsebene lag, so kam das Lichtbild innerhalb einer Minute ganz zur Ruhe und betrug die Unsicherheit der Einstellung gewiss keinen halben Millimeter mehr.

Bei diesem Versuche waren die Drähte aber an einem kleinen Balken befestigt, der auf zwei frei auf dem Fussboden stehenden Schränken aufgelegt war, sodass die Aufhängepunkte von den durch das Herumgehen verursachten Erschütterungen stark beeinflusst wurden. Dessen ungeachtet hatte kräftiges Stampfen auf den Boden nur ein Schwanken des Lichtbildchens über ein Paar Millimeter zur Folge. Die Dämpfer tauchten in Gläschen mit Oel.

Befestigte man an dem Apparat eine Masse von einem Kilogramm entweder über oder unter der Unterstützungsebene, so gerieth das Bildchen beim Stampfen in heftige Schwingungen mit einer Amplitude von 2—5 cm. Dagegen beeinflusste das Anbringen von zwei Kilogrammen in gleichen Entfernungen über und unter der Ebene $A' B' C'$, wobei der Schwerpunkt an Ort und Stelle blieb, die Ruhe des Systems nicht merklich.

Es ist also sehr leicht, sogar mit groben Hülfsmitteln die nöthigen Bedingungen bis auf eine solche Höhe zu verwirklichen, dass eine ganz erhebliche Beruhigung eintritt, und wenn man sich einige Mühe gibt, den Schwerpunkt genau in die Mitte des Unterstützungsdreiecks einzustellen, wird im allgemeinen das Ziel erreicht sein.

Indessen liessen einige Beobachtungen vermuthen, dass die Lage des Schwerpunktes noch ein wenig günstiger als gerade in der Unterstützungsebene gewählt werden könne, und zwar indem man ihn etwas *höher* bringt, falls nämlich — wie das meistens zutrifft — der Punkt, dem man vor allen anderen eine unveränderliche Stelle sichern möchte, oben in dem Instrumente liegt. Dieser Punkt — in unserem Falle der Aufhängepunkt des feinen Quarzfadens — macht ja, wenn der Schwerpunkt in der Unterstützungsebene liegt, dessen kleine übrig gebliebene Bewegungen vollständig mit. Befände sich aber der Schwerpunkt höher, irgendwo zwischen der Unterstützungsebene und dem bezeichneten Punkte, so könnte die der Schwerpunktsverschiebung entsprechende Bewegung des letzteren durch die jetzt hinzukommende Rotationsverrückung nahezu aufgehoben werden. Es versteht sich, dass diese Compensation höchstens nur für die rein erzwungenen Bewegungen eintreten könne; die Eigenschwingungen des Schwerpunktes und diejenigen um eine durch den Schwerpunkt

gehende horizontale Axe können sich in ihrer Wirkung, w der Verschiedenheit der Perioden, niemals aufheben.

Ob also diese kleine Abänderung wirklich eine besserung darstellen würde, erfordert noch eine nähere perimentelle Untersuchung mittels einer Vorrichtung, we ein ganz gleichmässiges und messbares Verschieben des Sch punktes gestattet.

Die Lieferung der beschriebenen Vorrichtung in jeder wünschten Grösse hat die Firma P. J. Kipp & Zon J. W. Giltay, Opvolger, Delft, übernommen.

Amsterdam, Juni 1895.

13. *Eine Isolationsvorrichtung gegen Erschütterungen der Umgebung*[1]*; von W. Einthoven.*

Die mittels des Capillarelectrometers von Lippmann in meinem Laboratorium gemachten Untersuchungen wurden anfangs in hohem Maasse gehindert durch Erschütterungen der Umgebung. Später wurde versucht, das Werkzeug zu isoliren, indem es auf Quecksilber schwimmend gehalten wurde.

Lässt man eine mit Quecksilber gefüllte Schale, *A*, in einer grösseren auf einen gemauerten Pfeiler gesetzten und ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Schale schwimmen, und setzt man neben diese letztere auf denselben Pfeiler eine dritte Schale, *B*, welche so viel wie möglich der Schale *A* gleich und gleichförmig und mit ebensoviel Quecksilber gefüllt ist, so ist es auffallend, dass das Runzeln der Quecksilberoberfläche in *A* sehr viel geringer ist als in *B*. Diese Erscheinung liess uns erwarten, dass jeder auf Quecksilber schwimmende Gegenstand von irgend welcher Form, in ziemlich hohem Maasse von den Erschütterungen der Umgebung isolirt sein würde. Weiter lag die Vermuthung auf der Hand, dass die Isolation um so vollkommener sein würde, je grösser die Masse des schwimmenden Gegenstandes wäre. In der Absicht, das Capillarelectrometer mit einem Stative und einem Mikroskope zusammen auf einer Fläche schwimmen zu lassen, liess ich die folgende, auf einigermaassen grosse Scala berechnete Vorrichtung anfertigen.

Ein quadratischer eiserner Rahmen schwimmt in einer mit Quecksilber gefüllten eisernen Rinne. Die Dimensionen des Rahmens sind: die Aussenseite gleich 60 cm, die Innenseite gleich 30 cm, die Dicke gleich 9 cm; das Gewicht ist 170 kg.

1) Die hier abgekürzte Abhandlung wird vollständig in „Onderzoekingen, gedaan in het physiol. laborat. te Leiden" erscheinen.

Die Dimensionen der Rinne sind so gewählt, dass der Rahmen in dieselbe hineinpasst und an allen Seiten noch 1 cm Raum übrig lässt. Die Wanddicke der Rinne beträgt 1 cm.

Die ganze Vorrichtung wird auf einen Pfeiler gesetzt, eine Quecksilberschale *A* auf den eisernen Rahmen und eine Quecksilberschale *B* neben die Rinne direct auf den Pfeiler. Das Resultat entsprach nicht unseren Erwartungen. Es zeigte sich deutlich, dass das Runzeln von *A* nicht geringer war als das von *B*.

Um die Ursache dieses Ergebnisses zu ergründen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei Gegenstände von jederlei Form und Grösse und von verschiedenem Material auf Quecksilber schwimmend erhalten wurden, während ausserdem die Bedingungen, unter welchen sie schwammen, so viel wie möglich variirt wurden. Um die Erschütterung der schwimmenden Gegenstände zu beurtheilen, wurde immer eine Quecksilberoberfläche angewendet, und das Runzeln derselben direct mit dem Auge geschätzt. Namentlich durch unmittelbare Vergleichung mit einer zweiten Quecksilberoberfläche ist diese Schätzung ziemlich gut ausführbar, während die Methode an Geschwindigkeit und Leichtigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Das Quecksilber befindet sich in geschliffenen gläsernen Schalen, wie sie oft bei histologischen Arbeiten gebraucht werden; die Quecksilberoberflächen sind rund und haben einen Durchmesser von ungefähr 5,5 cm.

Die Versuche zeigten, dass die Intensität der Erschütterungen eines auf Quecksilber schwimmenden Gegenstandes weder bedingt wird durch die Masse des Gegenstandes; noch durch die Stabilität, — worunter wir das Moment verstehen, wodurch ein schwimmender Körper, der in eine bestimmte, sehr kleine Neigung gebracht ist, zum Gleichgewichtsstand zurückgeführt wird; — noch durch die Grösse der das Quecksilber berührenden Oberfläche; noch durch den Abstand vom Gegenstand zum Rand der Schale, worin er schwimmt; noch durch die Dicke der Quecksilberschicht, worauf er schwimmt; noch endlich durch die Form und Länge seines die Quecksilberoberfläche berührenden Randes. Dagegen haben die Form und das specifische Gewicht homogener, auf Quecksilber

schwimmender, Gegenstände einen grossen Einfluss auf ihre Erschütterung. Während dünne flache Platten von Glas, Eisen, Stein oder Holz alle ungefähr gleich starke Erschütterungen zeigen, zeigen dickere Platten oder Stücke, z. B. von 7 cm Höhe, einen Unterschied: ein Stück Eisen wird mehr als ein Stück Holz erschüttert. Beide Stücke werden mehr erschüttert als dünne, flache Platten.

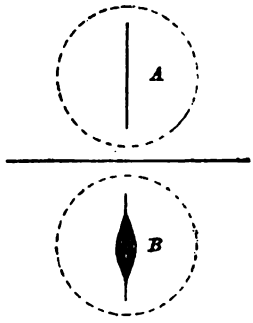
Der Einfluss der Vertheilung der Masse in einem nicht homogenen Gegenstande wird durch den folgenden Versuch gezeigt:

Auf die Mitte einer grossen, auf Quecksilber schwimmenden Spiegelglasplatte wird ein langer Holzblock mit der Längsaxe vertical gestellt. Die obere Fläche des Blockes wird mit einem Gewichte beschwert, wodurch die Erschütterungen des Glases bedeutend vergrössert werden. Setzt man jetzt eine Anzahl flacher Gewichte direct auf das Glas selbst, wodurch die Last, welche es trägt, beträchtlich vermehrt wird, so sieht man die Erschütterungen sich stark vermindern.

Obgleich die oben erwähnten Ergebnisse vielleicht schwerlich auf einfache Weise mathematisch ausgedrückt werden können, ist es doch leicht, daraus die Bedingungen kennen zu lernen, denen jeder schwimmende Gegenstand, der so gut wie möglich gegen die Erschütterungen der Umgebung isolirt werden soll, entsprechen muss. Wünscht man z. B. verschiedene Apparate zu isoliren, so befestigt man sie an einer schwimmenden Platte, deren Gewicht durch das Gewicht und die Form der Werkzeuge selbst bestimmt wird. Sind dieselben niedrig und leicht, so kann die schwimmende Platte auch leicht sein; sind die Werkzeuge hingegen hoch und schwer, so muss auch die schwimmende Platte schwer sein. Wünscht man die Plattenform zu behalten und die Dicke der Platte so wenig wie möglich zu vergrössern, so kann die Gewichtsvermehrung nur erzielt werden: 1. indem man die Flächendimensionen vergrössert, 2. indem man ein Material von hohem specifischen Gewichte wählt. Letzteres schadet nicht, insofern die Plattenform nicht beeinträchtigt wird.

Die jetzt von mir gebrauchte Isolationsvorrichtung besteht aus einer 11 mm dicken quadratischen eisernen Platte mit 1 m langen Seiten. Ein schweres Mikroskop und ein

Stativ für den Capillarelectrometer sind so auf der Plat befestigt, dass ihre Schwerpunkte so niedrig wie mögli zu liegen kommen. Die Platte selbst schwimmt in ein quadratischen steinernen Schale, welche 1,04 × 1,04 qm Obe fläche hat und 2 cm tief ist, während die Dicke der Quec silberschicht, auf welcher die Platte ruht, ungefähr 1 m beträgt. Aus diesen Dimensionen lässt sich berechnen, da für die ganze Vorrichtung ungefähr 3,8 l Quecksilber — d einzige kostbare Material — benöthigt ist. Wenn kein Wag vorüberfährt oder irgend eine andere besondere Ursache E schütterung bewirkt, ist das Runzeln in einer auf die Plat gestellten Quecksilberschale, kaum sichtbar; ist eine besonde Ursache wirksam, so wird es ein wen verstärkt, es ist jedoch sehr bald wi der gedämpft.



Die Stärke des Runzelns lässt sic objectiv beurtheilen, wenn man in d Quecksilberoberfläche gespiegelte Gege stände photographirt. Je stärker d Runzeln, desto trüber wird das Phot gramm. In der Figur ist ein Photogram abgebildet von ein Paar zu gleicher Ze in zwei Quecksilberoberflächen gespiege ten Platindrähten. Die gerade hintere ander ausgespannten Drähte sind gleich dick und werden durc denselben electrischen Strom erwärmt. Die Quecksilberobe fläche *A* befindet sich in einer Glasschale auf der eiserne Platte, die Oberfläche *B* in einer unmittelbar auf dem Quade stein stehenden zweiten Schale. Beide Schalen sind nahez gleich und gleichförmig und mit gleich viel Quecksilber g füllt. Während der photographischen Aufnahme, welche ei Minute dauerte, wurde der Pfeiler mit dem Quadersteine durc Stösse mit einem Holzblock erschüttert. Man sieht, dass d Bild des glühenden Platindrahtes in *A* ein gerader, übera gleich breiter Strich ist. Die Breite ist nahezu gleich de jenigen des Bildes, das man erhält, wenn man einen feste Spiegel an die Stelle der Quecksilberoberfläche setzt, woraı geschlossen werden muss, dass das Runzeln des Quecksilbe bei *A*, obgleich deutlich sichtbar, zu gering und zu schne

gedämpft ist, um Abweichungen im Photogramm verursachen zu können. Dagegen ist das Bild in *B* trübe. Der Streifen ist an den Rändern der Quecksilberoberfläche am wenigsten verändert, nur etwas breiter; nach der Mitte hin nimmt die Breite mehr und mehr zu, während dabei die Lichtstärke in solchem Maasse abnimmt[1]), dass der Streifen selbst verschwindet und einen grossen, fast runden, sehr matten Fleck bildet.

Die Vorrichtung ist jetzt schon beinahe zwei Jahre in Gebrauch und entspricht vollkommen den gehegten Erwartungen. Das Arbeiten mit dem Capillarelectrometer war nie mehr durch die Erschütterungen der Umgebung gestört.[2]) Obgleich bei 800facher Vergrösserung projectirt wurde, ist keine Spur von Erschütterungen in den Photogrammen bemerklich. Dabei soll erwähnt werden, dass das Capillarelectrometer mit biegsamen Leitungsdrähten mit ein Paar auf dem Quaderstein befestigten Schrauben verbunden ist und dass eine mit comprimirter Luft gefüllte Kautschukröhre den Druck eines an dem Pfeiler befestigten Quecksilbermanometers nach der Capillarröhre hinüberleitet. Diese Verbindungen beeinträchtigen die Isolation der Platte anscheinend nicht.

Zum Schluss sei erwähnt, dass die eiserne Platte, sich selbst überlassen, ihren Platz im Raum unverändert behält und dass das Richten des schwimmenden Mikroskopes und die scharfe Einstellung auf den Meniscus des Capillarelectrometers sehr leicht stattfindet und nicht die geringste Verzögerung verursacht.

Die Methode, Werkzeuge auf Quecksilber schwimmen zu lassen, ist schon von Michelson und Morley[3]) angewendet

1) Die Abnahme der Lichtstärke ist in der Zeichnung nicht genügend wiedergegeben.

2) Während der Gasmotor des Laboratoriums arbeitete, wurden zwei Curven durch das Capillarelectrometer registrirt, 1. nachdem die eiserne Platte mit vier Schrauben auf dem Pfeiler festgestellt war, 2. nachdem wir sie wieder frei auf Quecksilber hatten schwimmen lassen. Ausser dem Umstande, dass die Platte frei schwamm oder festgestellt war, waren alle Bedingungen während des Registrirens in beiden Fällen gleich. Die bei feststehender Platte erhaltene Curve zeigte 0,3 bis 0,5 mm hohe Wellen und war für genaue Messungen unbrauchbar. Die bei schwimmender Platte erhaltene Curve zeigte eine reine, absolut wellenfreie Linie.

3) Michelson u. Morley, The American journ. of Science (3) **34.**

worden. Dieselben hatten dabei aber einen ganz besonderen Zweck. Ein Fernrohr und einige Spiegel waren in einer horizontalen Fläche aufgestellt und sollten gegeneinander absolut unbeweglich bleiben, obgleich sie zusammen 90° und mehr um eine verticale Axe gedreht wurden. Ein grosser, rund 1700 kg schwerer Stein war auf einem hölzernen in Quecksilber schwimmenden Ring befestigt. Aus den von den amerikanischen Forschern publicirten Dimensionen kann man berechnen, dass der Schwerpunkt der schwimmenden Masse ungefähr 27,5 cm über der Oberfläche des Quecksilbers gelegen war. Hieraus lässt sich, wie die Ergebnisse der oben erwähnten Versuche gezeigt haben, herleiten, dass — mag auch die Vorrichtung den besonderen Anforderungen von Michelson und Morley entsprochen haben — eine auf den schwimmenden Stein gesetzte Quecksilberschale doch höchst wahrscheinlich ein sehr deutliches Runzeln gezeigt haben würde.

14. *Holtz'sche Influenzmaschine;* *von K. E. F. Schmidt und Hans Rühlmann.*

Die Influenzelectrisirmaschinen haben in neuester Zeit an Interesse in mehrfacher Richtung gewonnen. Auf rein physikalischem Gebiete sind sie letzthin vielfach zu Untersuchungen der mit schnellen electrischen Schwingungen zusammenhängenden Fragen mit Vortheil benutzt. In der electro-medicinischen Praxis werden sie bei Heilung gewisser Krankheitsformen mit gutem Erfolge verwendet.

Während es dort auf einen möglichst gleichmässigen Abfluss der Electricität ankommt, ist hier die Menge der gelieferten Electricität von Wichtigkeit. In dem Bestreben, mit einfachen Mitteln die Leistungsfähigkeit der Maschinen zu verbessern, kam der Eine von uns auf den Gedanken, dass eine Vermehrung der Saugspitzen an den mit den Polen der Maschine verbundenen Kämmen unter gleichzeitiger Vergrösserung der Papierbeläge der festen Scheibe auf einfachste Weise zum Ziele führen müsste. Dass in der That dadurch eine nicht unerhebliche Mehrleistung erzielt wird, liess sich ohne weiteres constatiren, indem der die Influenzmaschine treibende Motor beträchtliche Abnahme in der Umlaufsgeschwindigkeit zeigte, sobald die für grössere Leistungen bestimmten Maschinentheile an Stelle der gewöhnlichen eingesetzt wurden.

Um quantitative Angaben über die Leistungen verschiedener Maschinen machen zu können, verglichen wir die von ihnen gelieferten Stromstärken auf galvanometrischem Wege, indem wir von den Polen blanke Kupferdrähte zu einem Galvanometer führten und die Pole so weit auseinanderzogen, dass Funken nicht überspringen konnten. Die Leydener Flaschen wurden entfernt.

Da bekanntlich die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotirenden Scheibe von grossem Einfluss auf die gelieferten Electricitätsmengen ist, so trieben wir die Maschine durch einen Electromotor an, welcher, durch Accumulatoren gespeist, die nöthige

Constanz in der Umdrehungsgeschwindigkeit lieferte. Wir erhielten auf diesem Wege Resultate, welche mit befriedigender Sicherheit Schlüsse zu ziehen erlaubten.

Zu unseren Untersuchungen standen zur Verfügung für eine Holtz'sche Influenzmaschine a) zwei feste Scheiben, die eine mit gewöhnlichen, die andere mit grossen Belägen; erste (Scheibe 1) hatte Beläge von ca. 75° Winkelausdehnung und 14,5 cm Breite, bei der zweiten (Scheibe 2) waren die entsprechenden Grössen ca. 75° und 10 cm; b) zwei Paar Spitzenkämme, der eine von 16,5 cm mit 31 Spitzen, welche doppelreihig angeordnet waren. Bei dem andern hatte jeder Conductor nur 1,2 cm Länge und trug eine Zahl von 14 einreihig angeordneten Spitzen; c) zwei Hülfsconductoren, der eine mit einer Reihe von 13 Spitzen, der andere mit 31 Spitzen doppelreihig angeordnet.

Diese Theile wurden in verschiedener Weise combinirt und die Messungen der unter so geänderten Bedingungen erhaltenen Stromstärken vorgenommen. Bei streng eingehaltener Umdrehungsgeschwindigkeit der rotirenden Scheibe lassen sich hinreichend constante Ausschläge am Galvanometer minutenlang beobachten. Ferner gibt die Maschine wiederholt entladen und neu geladen gleiche Galvanometerausschläge, also gleiche Stromstärken, wie aus folgenden Tabellen zu sehen ist.

Tabelle I.

(Tourenzahl der beweglichen Scheibe ca. 400 pro Minute.)
Ablesung an der Scala:

256 259 254
265 268

Die gleiche Ablesung, nachdem die Maschine 4 Min. gelaufen war:

257 254 256 252
263 262 259

Tabelle II.

(Tourenzahl der beweglichen Scheibe ca. 400 pro Minute.)
Ablesung an der Scala:

121 119 119 123
118 127 127

Die Maschine wurde entladen und neu geladen:

126 115 114
120 123 122

Während die Hülfsconductoren keinen Einfluss auf die Leistung der Maschine hatten, dieselben sogar entfernt werden konnten, ohne dass wesentliche Aenderungen eintraten, erwies sich die Wahl der Kämme als wesentlich. Bei verschiedensten Umlaufsgeschwindigkeiten gab die Maschine bei Anwendung der grossen Beläge und der grösseren Zahl von Saugkämmen gegen die frühere Anordnung eine Zunahme der Electricitätsmenge bis zu ca. 25 Proc.

An zwei verschiedenen Tagen, an denen der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Werthe 3,2 und 2,1 war, erhielten wir bei verschiedener Tourenzahl folgende Ausschläge am Galvanometer:

Tabelle III.

(Mai 7. Feuchtigkeitsgehalt der Luft 3,2.)

a) Grosse Beläge und Kämme.

Tourenzahl pro Minute	Ablenkung	Ausschlag berechnet für eine Tour
333	554 Scalentheile	1,663 Scalentheile
383	636 „	1,661 „
450	697 „	1,549 „
		1,624 „

b) Kleine Beläge und Kämme.

Tourenzahl pro Minute	Ablenkung	Ausschlag berechnet für eine Tour
409	570 Scalentheile	1,394 Scalentheile
429	588 „	1,371 „
439	593 „	1,351 „
450	609 „	1,353 „
474	631 „	1,331 „
486	660 „	1,358 „
		1,36 „

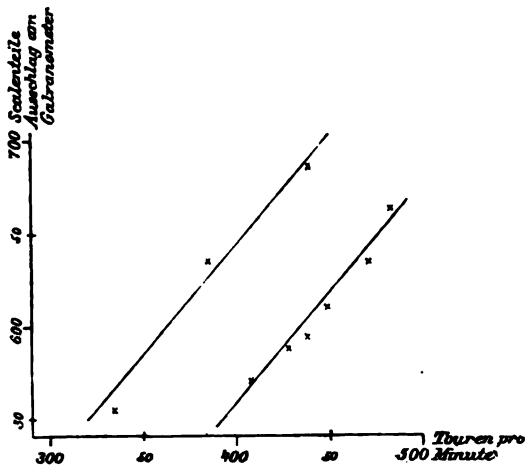
Dies entspricht einer Zunahme von 19,86 Proc.

Am 15. Mai, wo der Feuchtigkeitsgehalt der Luft 2,1 war, fand sich eine Zunahme des pro Toureneinheit berechneten Ausschlages von 1,08 auf 1,36, was einer Mehrleistung von ca. 25 Proc. entspricht.

Der *Einfluss der Geschwindigkeit* auf die Leistungsfähigkeit der Maschine ergiebt sich aus Tabelle III.

Wie diese und noch besser die folgende Figur e
lässt, ist die Zunahme der Electricitätsmenge prop
der Zunahme der Umdrehungsgeschwindigkeit.

Eine Vergleichung der Leistungen der Holtz'schen M
mit einer Töpler'schen von gleicher Dimension ergab



Töpler'sch
6 proc. Zuna
gelieferten
citätsmenge
gegen sche
Abfluss de
tricität ni
regelmässig
folgen, was
warten läs
häufig klei
kenvondenl
der beweg
Scheibe z
Bürsten üb
gen, infolgedessen die Ausschläge am Galvanometer ni
der Gleichmässigkeit wie bei der Holtz'schen Maschine e

Auch nach dieser Richtung schien uns die Verv
der doppelreihigen Saugspitzen vor der einseitig angec
einen Vortheil zu geben, indem die Galvanometernadel i
Bewegungen ausführte.

Halle a. S., Mai 1895.

15. *Eine einfache Methode die Dauer von Torsionsschwingungen zu bestimmen; von R. W. Wood.*

Im Folgenden möchte ich eine Methode beschreiben, welche es gestattet in bequemer Weise die Dauer von Torsionsschwingungen zu beobachten, z. B. die eines Magneten bei der Bestimmung der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus. Wegen ihrer Einfachheit dürfte sie besonders für das Anfängerpraktikum geeignet erscheinen. Die gebräuchliche Mothode leidet nämlich an dem Uebelstande, dass man die Uhr und den schwingenden Körper nicht gleichzeitig beobachten kann. Unsere Methode bezweckt nun die Uhr in das Gesichtsfeld desselben Fernrohres zu bringen, mit denen man die Schwingungen beobachtet.

Ein kleiner leichter Spiegel ist in der gebräuchlichen Weise mit Klebwachs an den schwingenden Körper befestigt, und ein Fernrohr in einem Abstand von etwa zwei Metern auf denselben eingestellt. Zwischen dem Fernrohr und dem Spiegel nahe dem letzteren ist ein mittels Böttger'scher Lösung dünn versilbertes Planglas, in einem Winkel von 45° gegen die Verticale aufgestellt. Dasselbe muss etwas mehr Licht zurückwerfen als durchlassen.

Auf einen Tisch wird eine Taschenuhr unter dem Spiegel so gelegt, dass ihr Bild, von der versilberten Oberfläche reflectirt, in dem Gesichtsfelde des Fernrohres deutlich sichtbar ist. Die Uhr muss durch eine Lampe hell beleuchtet und eine andere Lampe nahe beim Fernrohr so aufgestellt werden, dass ihre, durch den durchsichtigen Belag gehenden Strahlen von dem kleinen Spiegel in das Fernrohr zurückgeworfen werden. Wenn wir nun, nachdem wir den Körper in Torsionsschwingungen versetzt haben, durch das Fernrohr blicken, so sehen wir den Secundenzeiger stark vergrössert, während bei jeder Oscillation der kleine schwingende Spiegel, in dem Gesichtsfelde einen kurzandauernden Blitz liefert. Das Bild des Zeigers bewegt sich hierbei in entgegengesetzten Sinne wie

der Zeiger selbst. Indem man die Bewegung des Zeigers verfolgt, ist es leicht, die Zeit des Aufblitzens bis auf eine Viertelsecunde genau zu beobachten. Sind die Oscillationen schnell, so ist es natürlich bequemer, nur die Zeit jeder 5. oder 10. Schwingung zu beobachten. Nach ein paar Beobachtungen wissen wir, wann wir die folgende erwarten können, und indem wir die Augen auf die Abtheilung des Secundenblattes richten, wo der Zeiger im Augenblicke des Blitzes sein wird, ist es möglich, die Zeit bis auf eine Viertelsecunde zu bestimmen. An die Rückwärtsbewegung des Zeigers gewöhnt man sich in ein paar Minuten und die Ablesung ist dann ebenso leicht, wie die gewöhnliche.

Statt des halbdurchsichtigen Silberspiegels, kann man auch einen gewöhnlichen undurchsichtigen ebenen Spiegel gebrauchen (Metall ist natürlich am besten), wenn man ihn so aufgestellt, dass der am schwingenden Körper befindliche Spiegel gerade über oder unter seinem Rande sichtbar ist.

Berlin, Physikalisches Institut.

16. *Ueber Farbenwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali; von Friedrich Hamburger.*

Gelegentlich einer Arbeit, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, hatte ich es auch mit verdünnten Lösungen von chromoxalsaurem Kali $K_6Cr_2\,6C_2O_4$ zu thun. Dieselben wurden in cylindrischen Gefässen aufbewahrt und zeigten dabei ein eigenthümliches optisches Verhalten: in durchgelassenem Tageslichte sahen sie im allgemeinen grün aus, in der Mitte hoch und an den Rändern zeigten sich purpurne Flecke. Dass es sich nicht um Fluorescenz handelte, ging daraus hervor, dass in Gefässen mit parallelen Wänden die Erscheinung wegblieb. Der Erklärung derselben kam ich auf die Spur, als ich die Beobachtung machte, dass bei künstlicher Beleuchtung, Gaslicht oder electrischer Glühlampe, die Lösung durch und durch purpurne Färbung zeigte. Eine dadurch veranlasste Untersuchung des Absorptionsspectrums, die übrigens für concentrirte Lösungen bereits von Lapraik[1]) angestellt worden war, ohne dass ihm diese Erscheinung aufgefallen wäre, ergab nämlich ein breites Absorptionsband zwischen den Wellenlängen 630 und 530, sowie vollständige Absorption von der Wellenlänge 470 an. Dadurch werden aus dem Spectrum die Farben gelb, orange, sowie blau und violett ausgelöscht, sodass nur einerseits roth, andererseits indigo übrig blieben. Die aus diesen beiden resultirende Färbung wird wesentlich dadurch bedingt werden, in welchem Verhältniss diese Lichtarten in dem auffallenden Lichte vertreten sind.

Ich untersuchte nun mehrere mir zu Gebote stehende Lichtquellen und fand, dass ausser bei Tageslicht die grüne Färbung nur auftritt bei Beleuchtung mit dem Quecksilberlichtbogen, sowie mit der schwach leuchtenden blauen Flamme des Bunsenbrenners, sowie in geringem Maasse auch bei electrischem Bogenlicht. Sämmtliche anderen Be-

1) Lapraik, Journ. f. prakt. Chem. 47. p. 305. 1893.

leuchtungsarten lassen die Lösung in intensiv purpurner
bung erscheinen, auffallenderweise sogar der an grüneu Str
so reiche Auer'sche Gasglühlichtbrenner. Man ersieht da
dass diese Lösung auf Verschiedenheiten der Intensität
theilung im Spectrum äusserst empfindlich reagirt. E
man sie, so zeigt sie intensiv grüne Färbung im Tagesl
und hat an Empfindlichkeit verloren, es scheint eine
stärkung der Absorption im rothen eingetreten zu sein.
Erkalten kehrt der frühere Zustand wieder zurück. In d
ren Schichten nimmt die röthliche Färbung zu. Dad
sowie durch die Dispersion erklärt sich die eingangs erw
Erscheinung in cylindrischen Gefässen.

Ihr charakteristisches Absorptionsspectrum macht
Lösung vielleicht auch geeignet zur Verwendung als Stra
filter.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., März 1895.

1895. ANNALEN № 10.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 56.

1. *Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke;* *von F. Kohlrausch.*

Es handelt sich hier nur um einige praktisch brauchbare Zuthaten zur Brücke, worunter zwei Abänderungen der oft gebrauchten Gestalt, welche ich früher unter dem Namen Walzenbrücke vorgeschlagen habe.

1. Zusatzwiderstände.

Der einfache Brückendraht leidet an den drei Mängeln, erstens, dass überhaupt nur eine mässige Genauigkeit zu erzielen ist, zweitens, dass die Vergleichung sehr ungleicher Widerstände nicht einmal diese Genauigkeit bietet, endlich, dass die Correctionstabelle des Drahtes, besonders an den Enden, oft controlirt werden muss.

Man erhöht die Genauigkeit in bekannter Weise durch Anschaltung von Widerstandsrollen. Ich finde nicht angegeben, dass man dies für viele Zwecke genügend und für die Rechnung am einfachsten in folgender Weise mit den geringsten Mitteln macht, welche zugleich noch die Möglichkeit geben, die Correctionstabelle in jedem Augenblick ohne Rechnung zu controliren und eventuell zu verbessern.

Dieses einfachste Mittel besteht in zwei Zusatzwiderständen, welche jeder 4,5 mal so gross sind als der Widerstand des Brückendrahtes selbst, und welche man einseitig oder beiderseitig anschalten kann. Die Wahl dieser Grössen hat den Vortheil, dass man die so bequemen Obach'schen Reductionstafeln ohne Zwischenrechnung verwenden kann. Man nimmt zu den Zusatzrollen natürlich dasselbe Material wie für den Brückendraht.

a) *Vergleichung nahe gleicher Widerstände.* Man schaltet je ein Stück 4,5 an jedes Ende des Drahtes. Ist der letztere in 1000 Theile getheilt, so hat eine Einstellung n dieselbe Bedeutung wie ohne Zusätze $^1/_{10}(4500+n)$. Man addirt also 4500 zur Ablesung und verschiebt das Komma um eine Stelle nach links.

Innerhalb der Grenzen, welche für diese Schaltung gegeben sind (die Ungleichheit der Widerstände darf 20 Proc. nicht übersteigen), leistet die Brücke alsdann eine Genauigkeit bis auf $\pm 1/25000$, wenn die Einstellung auf $\pm 0{,}1$ Sch. sicher ist, was durch einen passenden Stromprüfer leicht zu erreichen ist.

Natürlich wird für diese Genauigkeit ein calibrirter Draht vorausgesetzt. Wenn die beiden zu vergleichenden Widerstände nahe gleich sind, so macht man sich von dem Drahtcaliber in bekannter Weise unabhängig, indem man die Widerstände vertauscht und aus den beiden erhaltenen Resultaten das Mittel nimmt. Dabei geht die Genauigkeit über die oben angegebene hinaus. Es wird selten vorkommen, dass dieselbe nicht genügte.

b) *Vergleichung sehr ungleicher Widerstände.* Den Uebelstand, dass das eine Stück des Brückendrahtes sehr kurz wird, vermeidet man, indem man die beiden Zusatzwiderstände 4,5 + 4,5 vor das andere Ende des Drahtes schaltet. Zur Ablesung ist dann einfach 9000 zu addiren und das Komma um eine Stelle nach links zu verschieben; die Genauigkeit wird, wie unter a), verzehnfacht.

c) *Controle der Brückencorrection.* Die Gefahr der zeitlichen Aenderung eines (nicht neuen) Brückendrahtes liegt weniger in einer Aenderung des Drahtes an sich, die ja nur allmählich durch Abnutzung eintritt, als darin, dass an den Endverbindungen des Drahtes kleine Aenderungen vorkommen, welche plötzlich eintreten können. Die Zusatzwiderstände dienen hier zu einer bequemen Controle. Man braucht zu dem Zwecke nur zwei beliebige, recht ungleiche Widerstände (etwa 100 : 1 oder mehr), erstens mittels des blossen Drahtes und zweitens mittels des um den Betrag 9 einseitig verlängerten Drahtes zu vergleichen. Stimmen beide gefundene Verhältnisse (nachdem man die Correctionstabelle des Brücken-

drahtes bez. des durch die Zusatzwiderstände verlängerten Drahtes berücksichtigt hat) mit einander, so ist die Endcorrection noch richtig. Anderenfalls sieht man leicht, wie man die Tabelle abzuändern hat: zwischen den beiden Beträgen, um welche man die frühere Tabelle an den Enden fehlerhaft findet, interpolirt man linear auf die Punkte der Correctionstabelle und fügt den alten Correctionen die so erhaltenen Beträge hinzu.

d) *Kleiner Commutator.* Die Zusatzwiderstände in dieser Form bieten also eine wesentliche Erleichterung.

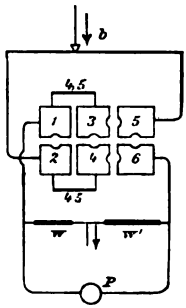


Fig. 1.

Um dieselben bequem wechseln zu können, genügt ein kleiner, an jeder Brücke leicht anzubringender Stöpselcommutator von sechs Klötzen. Zwischen Nr. 1 und 3, 2 und 4 sitzen die beiden Zusatzwiderstände; an zwei diametral entgegengesetzten Endklötzen (2 und 5) die Leitungen zum Brückendraht *b*, an den beiden anderen (1 und 6) diejenigen zu den zu vergleichenden Widerständen *w* und *w'*, an deren äusseren Enden der Stromprüfer *P* (Galvanometer oder Telephon) angeschlossen ist.

Stöpselung 1,2 und 5,6 ist die gewöhnliche directe Verbindung; 3,5 und 4,6 schaltet die Zusätze beiderseitig an; 3,4 und 5,6 endlich versetzt beide an das linke Ende des Brückendrahtes.

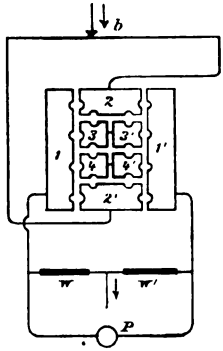


Fig. 2.

e) *Grosser Commutator.* Um *alle* möglichen Schaltungen machen zu können, genügt der obige Commutator nicht; aber ein solcher von acht Klötzen, wie Fig. 2 gezeichnet, welcher ein für allemal mit der Brücke verbunden ist. Die Zusatzwiderstände sitzen zwischen 3 und 3', 4 und 4'. Dieselben lassen sich beliebig links oder rechts an den Brückendraht *b* anschalten. Ebenso die zu vergleichenden Widerstände *w* und *w'*.

Die Stöpselungen sind:

Gewöhnliche Verbindung $^1/_2 : {}^1/_2$	Zusatzwiderstände beiderseitig 5 : 5	Zusatzwiderstände einseitig 9 : 1

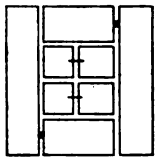
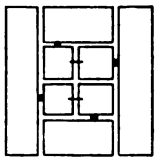
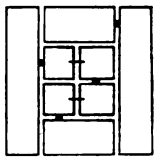

		

Fig. 3.	Fig. 4.	Fig. 5.

Wechselt man in einer Figur die Stöpselstellungen links und rechts, so hat man die zu vergleichenden Widerstände gegen die Brücke vertauscht. Wechsel oben und unten in Fig. 5 vertauscht die Zusatzwiderstände an den Enden des Brückendrahtes.

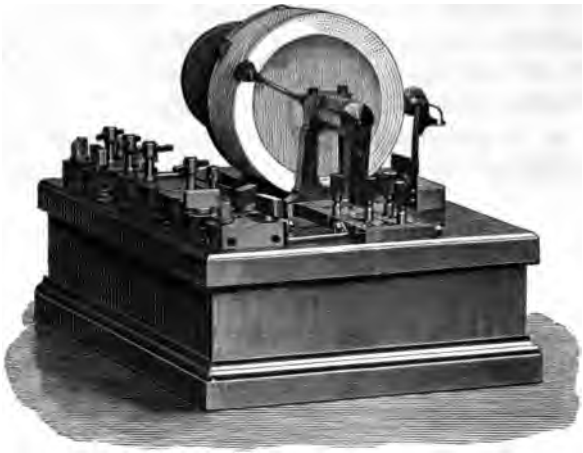


Fig. 6.

f) *Ausführung der Brücke.* Eine Ansicht der Brücke, wie dieselbe nach meinem Vorschlag von Hartmann und Braun mit einer Marmorwalze und den Zusatzwiderständen ausgeführt wird, findet sich in Fig. 6. Der Commutator e) ist in der vorderen Fortsetzung der Axenrichtung angebracht. Links sind die Stöpselklötze zum Einschalten des zu bestimmenden Widerstandes und mit den Rheostatenwiderständen 1, 10, 100, 1000, 10000 Ohm gezeichnet.

2. Walzenbrücke aus Holz. (Fig. 7.)

Um die bequeme Walzenform der Brücke zugänglicher zu achen, habe ich versucht, dieselbe mit Ausnahme der Stromeitung ganz aus Holz ausführen zu lassen, welches in Paraffin ekocht ist.[1])

Der Draht liegt wie sonst in einer 10 Windungen bildenen, ganz leicht eingedrehten Nut der Walze; ein Röllchen n 1 cm Durchmesser, ebenfalls mit einer flachen Nut, bildet n Schleifcontact. Die Trommeltheilung in 100 Theile lässt $_{10000}$ der Drahtlänge dem Index sicher lesen.

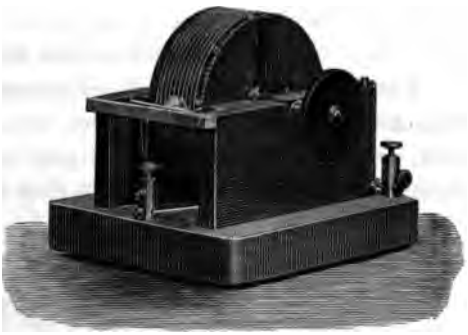


Fig. 7.

Diese Enden der ahtwindungen sind ittels starker Drähte it den messingenen xen verbunden[2]), welhe in die durchbohrte Walze beiderseitig eineschraubt und mittels leiner Flanschen durch chräubchen fixirt sind.

Diese Axen drehen sich in V-Lagern der beiden seitchen Tragbretter. Uebergeschraubte Messingstreifen, von enen der eine den Ableseindex trägt, halten mit ganz wenig uft die Axen von oben. Die Zuleitungen werden durch irsten aus hartem Messingdraht vermittelt, welche zugleich gen Staub schützen. Geeignet angebrachte Klemmen gestatten queme Verbindung mit den zu vergleichenden Widerständen.

Ein Rheostat von 1, 10, 100 etc. Ohm, sowie eventuell

---

1) Das Holz wird, in Paraffin untergetaucht, mit dem letzteren eblich über den Siedepunkt des Wassers (etwa auf 140°) so lange erzt, bis das Entweichen von Gasblasen aufhört. Alsdann lässt man langsam erkalten, dass der Luftdruck Zeit hat die Holzporen mit affin zu füllen. So behandeltes Holz isolirt auch statische Electricität.

2) Die durch die Zuleitungen bedingten Endcorrectionen des ickendrahtes vermindert man, indem man die beiden äusseren Wingen entsprechend verkürzt. Bei dem gewöhnlich angewandten feinen ickendraht mag durchschnittlich etwa ein Scalentheil Verkürzung ignet sein.

die im Vorigen erwähnten Zusatzwiderstände können in einem Kasten, der das Fussbrett ersetzt, in bekannter Weise untergebracht werden.

Die Holztheile werden, da man des Paraffins wegen nicht leimen kann, am einfachsten durch gewöhnliche messingene Holzschrauben verbunden. Die Holzfaser lässt man wohl am besten überall senkrecht zur Drehungsaxe horizontal, in der Walze radial laufen.

Ein von Hartmann und Braun ausgeführtes Exemplar entspricht seinen Zwecken.

8. Condensator zur Brücke.

Um die, besonders bei Wechselströmen störenden electrostatischen Capacitäten, z. B. bei schlecht leitenden Electrolyten, zu compensiren, ist ein kleiner nebenzuschaltender Condensator zweckmässig,[1]) dem man etwa die folgende Gestalt gibt.

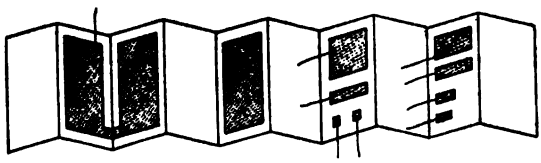


Fig. 8.

Ein 12 cm breiter und 1 m langer Streifen gleichmässigen Papiers von der Dicke gewöhnlichen Schreibpapiers wird durch heisses Paraffin (über 100°!) gezogen und dann zickzackförmig in fünf Dächer gefaltet. Die in der Zeichnung nicht sichtbare Oberfläche belegt man mit einem durchlaufenden Stanniolstreifen, der von den Papierrändern etwa 1 cm frei lässt. Auf die Innenseiten der Dächer kommen Stanniolbelegungen etwa von der Grösse $^1/_2$, $^1/_2$, 1, 2, 4 . . . 128 qcm[2]),

1) F. K., Wied. Ann. **49**. p. 249. 1893; Zeitschr. f. physikal. Chem. **15**. p. 128. 1894.

2) $^1/_2$ qcm als Compensation zu grossen Widerständen ist als untere Grenze nicht zu klein. — Für andere Zwecke können auch noch grössere Stücke (256 . . . qcm) zugefügt werden. Wegen der Randcorrection und der Zuleitungen kann man die kleinen Blätter relativ etwas kleiner schneiden. — In Ermangelung guten Rollenpapiers können natürlich mehrere Stücke gewöhnlichen Schreibpapiers zusammengelegt werden.

so angeordnet wie die Figur 8 zeigt, an ihren Rändern gegen die gemeinsame Aussenbelegung etwas zurücktretend. Durch Berühren mit einem heissen Nagel klebt man die Blätter an einigen Punkten an das Paraffinpapier.

Als Zuleitungen dienen dünne Kupfer- oder Messingdrähte, deren, damit sie fest liegen, gewundene Enden unter die Blätter geschoben und zugleich mit dem heissen Nagel eingeklebt werden.

Jetzt faltet man das Ganze zusammen, legt es zwischen zwei Streifen dicken Glases und dann mit den letzteren, unter Einschiebung zweier Stücke Tuch, zwischen zwei in Paraffin gekochte, etwas überstehende Bretter, die mit messingenen Kopf-Holzschrauben mässig zusammengepresst werden.

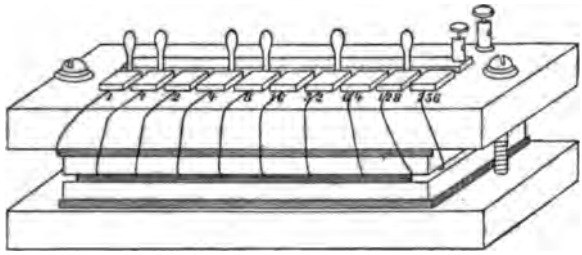


Fig. 9.

Die Drähte führen, etwa durch übergeklebtes Paraffinpapier geschützt, von der gemeinsamen Belegung zu einer Klemme, von den anderen zu einzelnen Messingklötzchen, welche mit einem allen gegenüberstehenden Messingstreifen durch Stöpsel verbunden werden können. Letzterer Streifen trägt eine zweite Klemme. Mit den beiden Klemmen verbindet man die Enden des Widerstandes, welchem man eine Capacität nebenschalten will, und probirt die für ein gutes Tonminimum erforderliche Grösse der letzteren aus. Ich habe so Widerstände bis 700000 Ohm, von Amylalkohol z. B., noch mit einem guten Minimum messen können.

Hat man den Condensator calibrirt, was bekanntlich mit der Brücke und dem Telephon geschehen kann, so lässt er sich auch zu Messungen verwenden.

Der Isolationswiderstand des Condensators überstieg 50.10^6 Ohm.

4. Compensator für Polarisation.

Um Reste von Polarisation nach dem Vorschlage von Nernst[1]) zu compensiren dadurch, dass man dem metallischen Vergleichswiderstande eine Polarisationszelle zuschaltet, eignen sich gut die von mir beschriebenen Tauchelectroden[2]), welche man in maximal leitende Schwefelsäure oder dgl. so tief eintaucht, dass das Minimum gut wird. Man erzielt einen grösseren Spielraum für die Polarisation, wenn man die Electroden unten blank lässt und nach oben stetig stärker platinirt, was man leicht erreicht, indem man die Schutzröhre der umgekehrten Electroden während des Stromdurchganges allmählich mit Platinchloridlösung versieht. Für die schwachen Schichten Platinschwarz nächst den blanken Theilen lässt man den Strom nur ganz kurz durchgehen! Die Form l. c. Fig. 1 kann sich eignen; nur darf wegen der Capillarität der Abstand der Bleche nicht zu klein sein (mindestens 2 mm). Sollen auch grosse Polarisationen zur Verfügung stehen, so sind unten in Spitzen auslaufende parallele Bleche von etwa 40 mm Länge vorzuziehen.

Den Widerstand der Zelle, der im Betrage von einem Bruchtheile des Ohm sich nicht gut direct bestimmen lässt, wird man aus Beobachtungen in einer schlechter leitenden Flüssigkeit durch Umrechnen auf die Maximalschwefelsäure etc. für verschiedene Tauchhöhen ermitteln.

Wenn es auch im allgemeinen nicht gelingt, auf diesem Wege eine symmetrische Vertheilung der Klangfarbe zu erzielen, so bekommt man doch meist, und selbst bei Widerständen von wenigen Ohm zwischen Electroden gebräuchlicher Grösse ein, besonders für ein weniger geübtes Ohr werthvolles, überraschend scharfes Minimum, welches besonders bei Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur sich gut verwenden lässt. Bezüglich der Verwerthung eines solchen Minimums für absolute Bestimmungen jedoch wird es gut sein, die Zuverlässigkeit nicht zu überschätzen.

Charlottenburg, Juli 1895.

---

1) Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. **14.** p. 654. 1894.
2) F. K., Wied. Ann. **51.** p. 347. 1894.

2. *Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen; von Friedrich Kohlrausch.*

Bei Gelegenheit von Dichtebestimmungen, deren Fehlergrenze etwa $\pm 10^{-6}$ betrug, erwähnten Hallwachs und ich, dass es nicht unmöglich erscheine, die Genauigkeit noch weiter zu steigern.[1]) Eine so wichtige Grösse wie das specifische Gewicht einmal darauf zu untersuchen, wie genau dieselbe unter den günstigsten Umständen bestimmt werden kann, ist an sich gerechtfertigt. Dies geschieht in der vorliegenden Mittheilung.

Die Versuche ergeben, dass eine Fehlergrenze bis auf eine Einheit der 7. Decimale erreichbar ist.

Für sehr verdünnte Lösungen würde dies von Bedeutung sein. Der vollständigen Verwerthung des Erfolges scheinen sich freilich gerade in den interessanteren Fällen andere Hindernisse in den Weg zu stellen.

Selbstverständlich hat nun eine gesteigerte Genauigkeit der Wägungen nur so weit einen Werth, als die Kenntniss der Ausdehnung durch die Wärme gleichen Schritt hält. Hierin liegt für die ebengenannte Genauigkeit eine grosse Beschränkung. Ein Ueberschlag zeigt nämlich sofort, dass die Temperaturänderungen im allgemeinen auf weniger als 0,001° bekannt sein müssten, was hier nicht leicht zu erreichen sein wird. Dies Hinderniss besteht für alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme verdünnter wässeriger Lösungen. Und auch bei diesen ist man auf das Temperaturintervall beschränkt, in welchem der Auftrieb des Senkkörpers durch die Temperatur wenig beeinflusst wird, mit anderen Worten, wo die Ausdehnung des Senkkörpers derjenigen der Lösung nahe gleich ist.

1) Kohlrausch u. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893 p. 350; Wied. Ann. 50. p. 118. 1893 und 53. p. 15. 1894. Bei den Citaten ist immer Bd. 53 gemeint.

Nimmt man einen gläsernen[1]) Senkkörper, so erstreckt sich das Intervall, innerhalb dessen eine Unsicherheit der Temperatur auf einige Tausendstel Grad zulässig ist, auf etwa 4 bis gegen 8°.

Die andauernde Kälte des vorigen Winters gestattete, in einem unteren Raum des Strassburger physikalischen Instituts geeignete Temperaturen hinreichend lange zu erhalten. Wie man im Folgenden sehen wird, konnte man dann die 7. Decimale der Dichte noch mit einiger Sicherheit bestimmen. Dies genügt, um z. B. noch in $^1/_{5000}$ Normallösungen das Molecularvolumen des gelösten Körpers in befriedigender Weise zu ermitteln.

1. Matter Platindraht als Aufhängefaden.

Die zuerst zu überwindende Schwierigkeit bestand auch hier wieder in der Auffindung eines geeigneten Aufhängefadens für den Glaskörper. Ein einzelner Cocon, den wir damals anwandten, war hier nicht brauchbar. Denn der Senkkörper hatte eine Masse von etwa 1 kg, und wenn sein Gewicht auch bis auf einen kleinen Betrag durch den Auftrieb compensirt war, so ist die Festigkeit des Cocons doch der Trägheit der Masse bei kleinen Stössen nicht gewachsen. Ein Bündel von mehreren Fäden andererseits zeigte, wie zu erwarten war, Ungleichheiten in der capillaren Ansaugung.

Ueber die Grösse der Fehler, welche aus dem ungleichmässigen Benetzungszustande eines blanken Drahtes entspringen, ist schon früher gesprochen worden (l. c. p. 15).

Es wurde nun erwogen, dass die geringe und deswegen veränderliche Benetzung eines gewöhnlichen Metalldrahtes wohl mit der grossen Dichtigkeit der Oberfläche zusammenhängen und an lockerer Fläche sich bessern werde. Man überzog demgemäss einen feinen Platindraht ($^1/_{25}$ cm Dicke) electrolytisch mit Platinschwarz. Die Unsicherheit der Benetzung wurde indessen hierdurch zunächst nicht verbessert; die Schwankungen des Auftriebes betrugen mehr als 1 mg, der Meniscus zeigte sich auch dem Auge von sehr veränderlicher

1) Für Silber, welches auch aus anderen Gründen einige Vorzüge bieten würde, wäre 6—10° die günstige Temperaturlage.

Gestalt und die Schwankungen waren, wie bei einem gewöhnlichen Drahte, stark gedämpft. Dieser Draht war schwarz glänzend.

Nun weiss man, dass platinirte Flächen beim Erhitzen, von Schwarz zu Grau übergehend, den Glanz verlieren. *Man glühte den platinirten Draht aus*, und das half.

Die Platinirung war bis zu völligem Schwarz fortgesetzt worden, das Ausglühen geschah ganz kurze Zeit in einer kleinen Bunsenflamme, weil der Draht sonst durchbrannte.

Wie vollkommen ein solcher Draht unseren Zwecken entsprechen kann, zeigen die folgenden Schwingungen einer leichten Bunge'schen Waage von 7 sec Schwingungsdauer und 4,5 Scth./mg Empfindlichkeit. Der Draht war mit einem Stückchen Platin von 0,1 g belastet.

Aus je drei Umkehrpunkten der ersten Zeilen sind die Ruhelagen in Zeile 3 berechnet.

7,5	8,3		8,7		9,0		9,3		9,6		9,8		10,0	Scth.
	12,8		12,4		12,0		11,7		11,4		11,2		11,1	10,9 „
10,35	,45	,45	,45	,42	,42	,42	,42	,42	,45	,45	,47	,50	,50	Scth.

Frisch angestossen:

7,6		8,2		8,5		8,8	9,2
	13,2		12,7		12,3	11,9	
	10,45	,57	,52	,50	,47	,45	,45

Die Mittel sind 10,44 und 10,49, wovon die Einzelwerthe sich höchstens um 0,09 Scth. oder 0,02 mg unterscheiden.

Wer auf die Unregelmässigkeiten und die starke Dämpfung bei glatten Metalldrähten in Wasser geachtet hat, wird den grossen Vorzug des geglühten platinirten Drahtes anerkennen. Die Waage schwingt kaum anders, wenn sie nur Luftdämpfung hat.

Bei den späteren Beobachtungen mit dem grossen Glaskörper brauchte fast niemals eine Beobachtungsreihe verworfen zu werden, ausser wenn man nach dem Rühren oder nach Temperaturveränderungen nicht hinreichend gewartet hatte.

Da es nicht immer sofort gelingt, dem Draht eine gute Beschaffenheit zu geben, so ist es zweckmässig, denselben in der eben angegebenen Weise zu prüfen, bez. eine gute Stelle

auszusuchen. Den Draht vor der Benutzung zu wässern, erscheint günstig.

Jedenfalls entspringt die Gleichförmigkeit des Benetzungszustandes bei dem matten Platin aus dem Umstande, dass letzteres vom Wasser wirklich, und zwar einerseits rasch, andererseits mit hinreichender Dauerhaftigkeit benetzt wird; ein Verhalten, welches im Gegensatz zu demjenigen gewöhnlicher Metallflächen an sich Interesse bietet.

Die Güte der Benetzung spricht sich noch in Folgendem aus. Die scheinbare Wasserverdrängung durch ein 99,0 mg schweres Stückchen Platin, welches an einen matten Platindraht von 0,04 mm Dicke angehängt war, betrug 3,60 mg. Berechnet man die Verdrängung aus dem spec. Gewicht 22 des Platins, so kommt heraus 4,50 mg. Demnach wird von dem Drahte capillar getragen das Gewicht 0,90 mg. Der Umfang des Drahtes $0{,}040 \,.\, \pi = 0{,}126$ mm würde bei vollkommener Benetzung $7{,}8 \,.\, 0{,}126 = 0{,}98$ mg tragen, also ein nur wenig grösseres Gewicht.

2. Die Constanz des capillar gehobenen Flüssigkeitsgewichtes.

Die eigenthümlichen Resultate an einigen sehr verdünnten Lösungen (§ 5) erregten den Verdacht, dass der Meniscus an dem Draht in diesen Lösungen ein anderer sein könne, als im Wasser.

Man wird oft bemerkt haben, dass die Einstellungen einer Waage mit Senkkörper in Lösungen, besonders in Säurelösungen, regelmässiger sind, als im reinen Wasser; blanke Drähte benetzen sich in den ersteren offenbar besser als im Wasser.

Da der Wasser-Meniscus eines Drahtes von $^1/_{25}$ mm Dicke etwa 1 mg wiegt und da es für unsere Zwecke auf 0,1 mg ankommt, so war der matte Draht auf einen etwaigen Unterschied seines Meniscus in Wasser und in verdünnten Lösungen zu prüfen. Dies geschah durch die vorige Anordnung, bei welcher der Draht durch ein Stückchen Platin unter Wasser belastet war, indem man dem Wasser nach und nach einige Tropfen einer starken Lösung zusetzte.

Da der ganze archimedische Auftrieb nur etwa 4 mg betrug, so sind die nur einige Tausendstel Milligramm betragenden

Aenderungen desselben, welche die geänderte Dichtigkeit der Flüssigkeit bewirkte, fast verschwindend.

Die Aenderungen der capillar gehobenen Menge durch Zusatz der Lösung zum Wasser erweisen sich als sehr klein; sie entsprechen einer geringfügigen Vermehrung Δp des Auftriebes, würden also eine Verkleinerung der Capillarconstante oder eine Verminderung der Benetzung durch Zusatz der Körper zum Wasser bedeuten.

$MgSO_4$	0,001	0,002	0,005	0,011	H_2SO_4	0,002 norm
Δp	= 0,011	0,035	0,058	0,071		0,055 mg
Archim. Correction =			−0,002	−0,003		
Δp corrig	= 0,011	0,035	0,056	0,068		0,055 mg
$-\Delta\alpha$	= 0,09	0,28	0,44	0,54		0,44 mg/mm

$\Delta\alpha$ ist die Aenderung der Capillarconstante, welche aus Δp und dem Umfange des Drahtquerschnittes 0,126 mm sich berechnen würde, wenn man die Vermehrung des Auftriebes auf die Capillarconstante zurückführt.[1]) Jedenfalls sind die Aenderungen so klein, dass sie für unsere praktischen Zwecke ausser Betracht bleiben.

3. Anordnung der Versuche.

Die Anordnung war, mit Ausnahme der grösseren Dimensionen, dieselbe, wie bei den Versuchen mit Hallwachs (l. c. p. 16). Der Glaskörper hatte 915,59 g und 910,69 ccm (anstatt dort 133 und 129). Diesen grösseren Dimensionen entsprechend betrug die angewandte Wassermenge (welcher allmählich starke Lösungen mit Pipetten zugesetzt wurden) jetzt 4953 ccm (anstatt früher 1980). Die zugesetzten Mengen beginnen mit 1 ccm einer Normallösung, sodass die schwächste beobachtete Concentration etwa $^1/_{5000}$ normal war.

Die zu untersuchende Dichte musste unter 1,005 bleiben.

Das 38 cm hohe und 16 cm weite starkwandige Becherglas war mit Filz umhüllt.

Die Temperatur der Lösungen änderte sich während einer Versuchsreihe nur wenig und sehr langsam. Dies war wegen

---

1) Was aber nach Quincke's Beobachtungen an stärkeren Lösungen nicht wahrscheinlich ist (Pogg. Ann. 160. p. 563. 1877).

eines nicht vorgesehenen Umstandes nothwendig. Denn wenn die Temperatur zwischen 5,4° und 6,3° auch in der Nähe derjenigen lag, bei welcher Wasser und Glas dieselbe Ausdehnung hatten, sodass selbst 0,01° Aenderung den Auftrieb um höchstens 0,1 mg änderte, so war es doch nöthig, dass der Temperaturunterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit erheblich kleiner blieb.

Der Glaskörper war nun so dickwandig hergestellt, dass eine Füllung mit nur wenig Quecksilber ausreichte, ihm das nothwendige kleine Uebergewicht über das verdrängte Wasser zu geben. Infolge der Dickwandigkeit theilte eine Temperaturänderung der Lösung sich dem Glase nur langsam mit. 0,004° Unterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit aber würden einem Wägungsfehler von 0,1 mg entsprechen, d. h. einer Einheit der 7. Decimale.

In diesem Umstande, welcher durch einen dünnwandigen Glaskörper mit mehr Quecksilber leicht zu vermeiden ist, lag fast die einzige Schwierigkeit. Man musste die Temperatur im Wasser und den sehr verdünnten Lösungen sehr constant halten, was aber auch gelang. Die Beobachtungen am Zucker fanden in $3^1/_2$ Stunden mit nur 0,03° Aenderung statt.

Im übrigen verliefen die Beobachtungen ganz glatt. Strömungen, wenn man nur nach dem Rühren hinreichend gewartet hat, sind bei einer Temperatur von 5—7° nicht zu befürchten und zeigten sich auch nicht.

4. Prüfung der Genauigkeit.

Zur Beurtheilung des Verfahrens dient die folgende Beobachtungsreihe an Wasser und den verdünntesten Zuckerlösungen. Aus je zwei Umkehrpunkten P des Waagezeigers werden mit dem Dämpfungsverhältniss 1,50 die Ruhelagen E berechnet. Deren Mittel gibt die Belastung, welche der Einstellung 10,00 entspricht, mit Hülfe der Empfindlichkeit 0,70 mm/mg. Die Ablesungen des Zeigers geschahen mit einem Fernrohr.

1. ***Wasser.***

Belastung	5215,80 mg				5217,81 mg			
Temperatur	5,942°		5,941°		5,938°		5,938°	
	P	*E*	*P*	*E*	*P*	*E*	*P*	*E*
	21,2		12,7		12,7		10,4	
	4,2	11,00	9,8	10,96	7,15	9,37	9,0	9,56
	15,5	10,98	11,7	10,94	11,05	9,49	9,9	9,54
	7,8	10,92	10,45	10,95	8,5	9,52	9,3	9,54
	13,2	11,04	11,3	10,96	10,25	9,55	9,7	9,54
	9,5	10,98	10,75	10,97	9,1	9,56	9,4	9,52
	11,9	10,94	11,15	10,99	9,85	9,55		
	10,3	10,94			9,8	9,52		
	11,4	10,96						
Mittel	= 10,97 mm		10,96 mm		9,54 mm		9,54 mm	
Red. auf 10,00 mm	= + 1,39 mg		+ 1,37 mg		− 0,66 mg		− 0,66 mg	
„ „ 5,93°	= − 0,02 „		− 0,02 „		− 0,02 „		− 0,02 „	
	5217,17 mg		5217,15 mg		5217,13 mg		5217,13 mg	
Abweichg. v. Mittel (vgl. p. 192)	±		− 0,02		− 0,04		− 0,04 „	

Vor der ersten und vor der dritten Reihe war gerührt worden. Der anfängliche Gang der Zahlen in der dritten Reihe entspringt daraus, dass die Bewegungen in der Flüssigkeit sich noch nicht ganz beruhigt hatten. Die anfänglichen Zahlen werden deshalb nicht berücksichtigt.

Man sieht, wie die Regelmässigkeit der Schwingungen kaum derjenigen einer gedämpften Magnetnadel nachsteht, und, was besonders für den Aufhängedraht spricht, dass man Bögen von nur einigen Zehnteln des Scalentheils noch gut verwenden kann. Die einzeln berechnete Einstellung weicht höchstens um 0,1 mg vom Mittel ab; der mittlere Einzelfehler bleibt kleiner als $\pm$ 0,05 mg und kann ganz auf Ablesefehler zurückgeführt werden.

Sechs weitere Beobachtungen in Wasser gaben mit einer Belastung von 5216,80 mg, bei einem ebenso regelmässigen Verlauf der Schwingungen wie oben,

	5,935°	5,933°	5,933°	5,932°	5,930°	5,928°	
	10,31	10,34	10,30	10,26	10,20	10,26	mm
auf 10,00 mm	+0,44	+ 0,49	+0,43	+0,37	+0,29	+0,37	mg
auf 5,93°	−0,01	− 0,01	−0,01	±	±	±	„
	5217,23	7,28	7,22	7,17	7,09	7,17	„
	+0,06	+ 0,11	+0,05	±	−0,08	±	„

Das Mittel aus diesen und den vorigen Zahlen ist 5217,17 mg mit einer mittleren Abweichung der einzelnen Bestimmung $E = + 0{,}058$ mg und des Mittels $E = \pm 0{,}020$ mg.[1])

2. Ebenso fand sich in einer Zuckerlösung von der Concentration $m = 0{,}0002034$ g-Aequ./Liter

Belastung	5192,76 mg			5191,76 mg			
	2,906°	5,926°	5,925°	5,925°	5,924°	5,923°	5,923°
	9,52	9,54	10,21	10,24	10,19	10,25	10,25 Sch.
auf 10,00 mm	−0,69	−0,66	+0,30	+0,34	+0,27	+0,36	+0,25 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02 „
	5192,08	2,11	2,07	2,11	2,04	2,14	2,08 „
	±	+3	−1	+3	−4	+6	−5 „

Mittel 5192,08 mg $E = \pm 0{,}034$ $E = \pm 0{,}013$ mg.

3. $m = 0{,}0006076$; die Zahlen ebenso reducirt wie oben:

	5,922°	5,922°	5,920°	5,920°	5,920°
	5142,50	2,55	2,53	2,54	2,58 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02 „
	5142,51	2,56	2,55	2,56	2,60 mg

Mittel 5142,56 mg $E = \pm 0{,}032$ $E = \pm 0{,}015$ mg.

4. $m = 0{,}002011$

	5,920°	5,920°	5,920°	5,917°	5,876°
	4970,43	0,46	0,46	0,44	0,50 mg
auf 5,93°	+0,02	+0,02	+0,02	+0,03	+0,09 „
	4970,45	0,48	0,48	0,47	0,59 mg

Mittel 4970,48 $E = \pm 0{,}042$ $E = \pm 0{,}019$ mg.

Die vorletzte Beobachtung war nach 1 Stunde, die letzte nach 3 Stunden Pause erhalten worden. Die letzte ist mit dem Gewicht $^1/_2$ berücksichtigt.

5. $m = 0{,}010009$

5,932°	5,933°
3990,85	0,83 mg
−0,01	−9,01 „
3990,84	0,82 mg

Mittel 3990,83 mg

6. $m = 0{,}02950$

5,945°	5,946°
1606,61	6,58 mg
−0,15	−0,15 „
1606,46	6,43 mg

1606,44 mg.

---

1) Nach den Einzelfehlern der vorigen Seite sollten diese Abweichungen kleiner ausfallen; allein es ist zu beachten, dass in den letzteren auch die Abweichungen der Waage bei wiederholtem Arretiren und Auslösen stecken, die von gleicher Ordnung sind, wie die Fehler der einzelnen Beobachtung.

Es kann hiernach nicht bezweifelt werden, dass das Verfahren *den Auftrieb auf weniger als ± 0,1 mg, also die 7. Decimale des specifischen Gewichtes auf eine Einheit genau finden lässt.*

Die grosse Masse des Senkkörpers von fast 1 kg zeigt sich, trotz der durch sie bedingten grossen Schwingungsdauer (24 sec bei einer Empfindlichkeit von 0,7 p/mg), vortheilhaft, nämlich durch den sehr regelmässigen Verlauf der Schwingungen. Das Dämpfungsverhältniss wird beinahe constant gefunden im Gegensatz zu demjenigen bei kleinen Massen (p. 187), und weit vollkommener, als mit dem Körper von 130 g, den Hallwachs und ich gebrauchten.

Dieser Vortheil würde in höheren Temperaturen wohl durch stärkere Einwirkung von Strömungen in der grossen Flüssigkeitsmenge aufgehoben werden, sodass man über einen Senkkörper von 100—200 g für gewöhnlich nicht hinausgehen wird. Aber unter den jetzigen Verhältnissen, bei einer Temperatur von etwa 6°, ist auch von Strömungen gar keine Rede, sobald man nach dem Rühren hinreichend (2 min reichlich) gewartet hat.

Bemerkt möge schliesslich werden, dass länger dauernde Beobachtungsreihen mit so grossen Senkkörpern durch den Barometerstand beeinflusst werden. Man wird die erforderliche Correction empirisch ermitteln.

5. Allgemeines. Die Depression der Verdichtung in sehr verdünnten Säurelösungen.

Ausser Zucker wurde Magnesiumsulfat, Essigsäure und Schwefelsäure beobachtet. Während der Zucker, wegen seines von vorn herein wahrscheinlichen Verhaltens geringer Molecularcontractionen auch in äusserster Verdünnung, die beste Prüfung des Verfahrens liefert, bietet die Untersuchung der genannten Säuren selbständiges Interesse. Denn von der Schwefelsäure haben Hallwachs und ich gezeigt, dass ihr Molecularvolumen in grosser Verdünnung rasch erheblich abnimmt. Es würde darauf ankommen, zu sehen, welcher Grenze die Werthe sich annähern.

Weiter fragt es sich, ob die Abnahme des Molecularvolumens mit wachsender Verdünnung einen Zusammenhang mit

der electrolytischen Dissociation hat. Die in unserer früheren Arbeit gegebenen Beispiele, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure schienen dies zu ergeben. Drude und Nernst haben seitdem den Zusammenhang zwischen Contraction und freien Ionen theoretisch zu entwickeln versucht.[1])

Nach unseren früheren Bestimmungen zeigen sowohl Körper, wie HCl, NaCl, welche auch in stärkerer Lösung gut leiten, als andererseits Zucker und Essigsäure, die nicht oder schlecht leiten, ein mit der Verdünnung wenig veränderliches Molecularvolumen. Die damaligen Mittel reichten bei der Essigsäure nicht aus, um die Dichte in so grosser Verdünnung, dass das moleculare Leitvermögen beträchtlich wird, noch ausreichend genau zu bestimmen.

Es ist selbstverständlich eine Frage von grosser Bedeutung, ob eine Molecularverdichtung auch bei einem solchen, nur in äusserster Verdünnung gut leitenden Körper, mit der electrolytischen Leitung Hand in Hand geht.

Leider aber scheinen die Versuchsresultate zu ergeben, dass diese Frage sich nicht so leicht entscheiden lässt, obwohl die Genauigkeit der Dichtebestimmung jetzt ausreichen würde. Es scheint, dass bei den Säuren in äusserster Verdünnung hier *ein ähnliches complicirtes Verhalten oder eine ähnliche Störung eintritt, wie bei der Untersuchung des Leitvermögens. Die moleculare Verdichtung wächst nur bis zu einem gewissen Verdünnungsgrade und nimmt weiterhin wieder ab.* Die Ursache hiervon wird eine ähnliche oder dieselbe sein, wie bei dem electrischen Leitvermögen.

Es ist nicht grundsätzlich ausgeschlossen, dass eine gelöste Wasserstoffverbindung mit dem Wasser selbst in eine Wechselwirkung tritt, welche in äusserster Verdünnung das Verhalten anders erscheinen lässt, als in stärkeren Lösungen, und welche bei den Salzen ausbleibt; es ist aber auch wahrscheinlich, dass diejenigen Verunreinigungen, welche auch das reinste in der Luft hergestellte Wasser enthält, eine solche Wirkung äussern.

Bei der Anwesenheit von Ammoniak und Kohlensäure im

1) Drude u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**. p. 79. 1894.

Wasser werden die ersten Spuren der Säure (oder des Alkali) nur eine Umsetzung des gelösten Salzes unter Freiwerden von NH_3 oder CO_2 bewirken, womit eine verhältnissmässig kleine Verdichtung verbunden sein kann.

Das angewandte Wasser war vor dem Gebrauch evacuirt und recht rein, aber doch bei den geforderten 5 l in offenem Gefässe weniger rein, als man dasselbe in kleinen verschliessbaren Gefässen haben kann. Sein Leitvermögen lag zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ Hg, sodass also merkliche verunreinigende Mengen vorhanden waren.

Sieht man das „Wasser" etwa als eine 0,00002 normale Lösung von Ammoniumcarbonat an, so würde eine Lösung von 0,0002 Essigsäure hierin 0,00002 Ammoniumacetat aus dem äquivalenten Carbonat bilden, womit wohl eine unmerkliche Dichtevermehrung verbunden ist. Die beobachtete Verdichtung durch die Essigsäure könnte also um 10 Proc. zu klein ausfallen.

Es wird grosse Schwierigkeiten machen, mit wesentlich reinerem Wasser zu arbeiten und das Hinderniss bis zur Entscheidung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Verdichtung und Electricitätsleitung für Körper wie Essigsäure zu beseitigen oder die Frage für Körper wie Schwefelsäure etc. wesentlich weiter zu verfolgen, als dies in der Arbeit mit Hallwachs geschehen ist.

Unter diesen Umständen ist ein anderes, aber selbst verschuldetes Hinderniss weniger bedauerlich, welches sich bei der Untersuchung der *Schwefelsäure* herausstellte und welches in dem Gebrauch eines Rührers aus Nickelblech lag. Vorversuche hatten scheinbar ergeben, dass von verdünnter Schwefelsäure Nickel so wenig angegriffen wurde, dass man dieses Material mit der Lösung in Berührung bringen dürfte. Man stellte deswegen den grossen Rührer um der Kosten willen aus Nickel her, aber das erwies sich hinterher doch als unzulässig. Der Grund davon kann darin liegen, dass das nothwendige häufige Rühren bei den Versuchen die Auflösung in unerwarteter Weise beförderte; ferner auch darin, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung doch nicht so stark abnimmt, wie man erwartete, oder endlich, dass das Nickel, so lange die Oberfläche neu war, dem Angriff einen

grösseren Widerstand entgegengesetzt hatte, als nachdem durch den Gebrauch die Fläche allmählich corrodirt worden war.

Schon in $^1/_{2000}$ normaler Schwefelsäure scheint während einer Reihe von sechs aufeinanderfolgenden Dichtigkeitsbestimmungen, d. h. binnen etwa 25 min, der Auftrieb des Glaskörpers um etwa 0,2 mg gewachsen zu sein.

Eliminiren dieses Umstandes ist sehr schwierig. Man wird an den Beobachtungen der Schwefelsäure (Tab. I) eine Correction angebracht finden, welche aus den Umständen schätzungsweise abgeleitet worden ist. Gegen 1 Proc. Unsicherheit mag aber der mit $(s - 1)/m$ bezeichneten molecularen Dichtigkeitsvermehrung, besonders in der Gegend der 0,001 normalen Lösung, anhaften.

Aber wie gesagt, der Nachtheil dieser Unsicherheit ist unbedeutend, weil die mehr oder weniger zufällige Depression der Anfangswerthe die letzteren ohnehin entstellt, sodass es sich kaum lohnen wird, die Beobachtungen nach Wiedereintritt einer kalten Jahreszeit mit einem Platinrührer zu wiederholen.

6. Die Beobachtungsresultate.

Nachdem in § 4 die Reduction der Wägungen gezeigt worden ist, können die Resultate (Tab. I) kurz in derselben Weise wie früher[1]) gegeben werden.

Der Gehalt m ist in g-Aequ./Liter gegeben.[2])

Das bei der Temperatur t' beobachtete Gewicht g' des Senkkörpers ist unter g_t für jede Reihe auf eine gemeinsame Temperatur t umgerechnet. Als Grundlage diente dabei eine von Hrn. Scheel mündlich auf 7 Decimalen mitgetheilte Tabelle über die Ausdehnung des Wasssers. Nach derselben war der räumliche Ausdehnungscoefficient des Glaskörpers durch Beobachtungen in Wasser von verschiedener Temperatur zu 0,0000270 ermittelt und hiernach eine Curve für dessen

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 26.

2) Dasselbe m bezeichnet also nicht dieselbe Lösung wie früher, sondern eine verdünntere Lösung, nämlich eine solche, welche bei der jetzigen niederen Temperatur in der Volumeneinheit dieselbe Menge des Körpers enthält wie früher bei 18°.

Auftrieb gezeichnet worden, aus der für Wasser und die verdünntesten Lösungen die Correction entnommen wurde.

Bei den stärkeren Lösungen, für welche die Genauigkeit der Correction von geringerer Bedeutung ist, half man sich nach dem vorhandenen Material durch Interpoliren.

Das specifische Gewicht s ist auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; $(s-1)/m$ gibt also die moleculare Dichtigkeitsvermehrung der Lösung gegen Wasser.

Unter H_2SO_4 Nr. I ist bereits an g', von 0,002 an, eine Gewichtsverminderung um 1,40 mg corrigirt, welche die Lösung 0,001 nach einer dreistündigen Pause aufwies. In der letzten Spalte ist versucht worden, die Fehler durch Nickelauflösung in der Schwefelsäure während der Beobachtungen (vor. Seite) zu corrigiren.

Tabelle I.

Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ bei $t = 5{,}93°$

$m\left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}\right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
		g	g		
Wasser	5,936°	5,21718	5,21717	1,0000000	
0,0002034	5,925	5,19209	5,19210	1,0000275₄	0,1354
0,0006076	5,921	5,14254	5,14256	1,0000819₄	0,1348₄
0,002011	5,920	4,97045	4,97047	1,0002709	0,1346₉
0,010009	5,932	3,99084	3,99088	1,0013466	0,13454
0,029501	5,945	1,60659	1,60644	1,0039648	0,13440
1,0025	6,0	$s = 1{,}1325$		1,1325	0,1322

Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}MgSO_4$ bei $t = 6{,}29°$

Wasser	6,297°	5,21836	5,21831	1,0000000	
0,0001953	6,289	5,20680	5,20681	1,0001263	0,0647
0,0005834	6,288	5,18389	5,18390	1,0003778	0,0647₆
0,001931	6,289	5,10424	5,10425	1,0012525	0,0648₅
0,004840	6,304	4,93463	4,93452	1,0031162	0,06438
0,009534	6,305	4,65563	4,65551	1,0061799	0,06415
0,02889	6,308	3,54484	3,54465	1,0018378	0,06361
0,04800	6,257	2,4521	2,4525	1,0030370	0,06327
0,06697	6,270	2,3740	1,3743	1,0042210	0,06303
0,9626	6,5	$s = 1{,}0572$		1,0572	5,94₂
4,813	7,1	$s = 1{,}2610$		1,2612	5,427

Essigsäure $C_2H_4O_2$ bei $t = 5{,}50°$

$m\left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}\right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,897°	5,21591	5,21548	1,0000000	
0,000208$_0$	5,425	5,21417	5,21387	1,0000017$_7$	0,0087$_1$
0,000505$_7$	5,446	5,21111	5,21090	1,0000050$_3$	0,0099$_4$
0,001011	5,488	5,20615	5,20609	1,0000103$_1$	0,0102$_0$
0,002025	5,496	5,19684	5,19688	1,0000210$_3$	0,0103$_8$
0,005050	5,521	5,16799	5,16804	1,0000520$_0$	0,0103$_1$
0,010036	5,547	5,12146	5,12156	1,0001081	0,01028
0,04993	5,596	3,75548	4,75548	1,0005051	0,01012
0,009904	5,578	4,3085	4,3080	1,0009964	0,01006
1,001	6,3	$s = 1{,}0097_3$		1,0098	0,0097$_0$
5,004	6,3	$s = 1{,}0444$		1,0448	0,0089$_6$

Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2SO_4$ Nr. I bei $t = 5{,}96°$

$m\left(\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}\right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$	
Wasser	5,925°	5,21731	5,21739	1,0000000		
0,000208$_3$	5,967	5,20942	5,20941	1,0000088	0,0431$_0$	0,0429$_0$
0,000607$_2$	5,993	5,19380	5,19322	1,0000266	0,0437$_1$	0,0433$_4$
0,001011	6,019	5,07728	5,17712	1,0000442	0,0437$_4$	0,0433$_7$
0,002010	5,910	5,13805	5,13816	1,0000870	0,0432$_8$	0,0429$_4$
0,005037	5,941	5,0231	5,0232	1,0002182	0,0423$_2$	0,0421$_3$
0,010026	5,967	4,8387	4,8387	1,0004158	0,0414$_3$	0,0413$_3$
0,03006	6,000	4,1402	4,1401	1,0011830	0,0393$_5$	0,03929
0,04994	6,025	3,4742	3,4738	1,0019146	0,0383$_3$	0,03829
0,09908	5,887	1,8752	1,8755	1,0036697	0,0370$_4$	0,03701

Schwefelsäure Nr. II bei $t = 6{,}02°$

Wasser	6,017°	5,21702	5,21703	1,0000000		
0,000203$_3$	6,022	5,20907	5,20906	1,0000087$_5$	0,0430$_3$	0,0429$_2$
0,000607$_2$	6,028	5,19267	5,19265	1,0000268	0,0441$_6$	0,0438$_6$
0,001011	6,024	5,17626	5,17625	1,0000448	0,0441$_3$	0,0437$_5$
0,002010	6,019	5,13674	5,13674	1,0000881	0,04386	0,0435$_4$
1,0018	6,15	$s = 1{,}0335_4$		1,0335$_6$	0,03350	0,0335$_0$
5,009	6,15	$s = 1{,}1576$		1,1576	0,03147	0,03147

Aus den Zahlen Tab. I wird das Molecularvolumen φ des gelösten Körpers berechnet, d. h. das Volumen in Cubikcentimetern, welches ein Grammäquivalent einnimmt, unter der Fiction, dass das Wasser sein Volumen nicht ändere. Es ist also, wenn A das Aequivalentgewicht [1]),

$$\varphi = A - 1000\,\frac{s-1}{m}.$$

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 37.

Neben diese Molecularvolumina, welche für nahe 6° beobachtet worden sind, werden diejenigen für 18° aus der Untersuchung mit Hallwachs [1]) gesetzt.

Tabelle II.

Molecularvolumen φ in Lösung.

m g-Aeq. / Liter	Zucker $A=341{,}1$		Magnesiumsulf. $A=60{,}23$		Essigsäure $A=60{,}00$		Schwefelsäure $A=49{,}04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207		−4,5		(51,3)		(6,1)	
0,0006	207,3		−4,5		(50,0)		(5,5)	
0,001	207,32	209	−4,6		(49,8)		(5,5)	
0,002	207,41	209	−4,6	−3,4	49,61		5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	−4,14	−3,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	−3,91	−2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	−3,37	−2,15	49,85	51,0	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	−3,03	−1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	−2,45	−1,21	49,93	51,10	12,03	14,05
1	209,9	211,5	+0,9	+1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5		215,9	+6,0	+6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

Bei *Zucker* zeigt sich auch in den schwächsten Lösungen das langsame Anwachsen von $(s-1)/m$ oder Sinken von φ mit steigender Veränderung. Selbst bei der $^1/_{5000}$ normalen Lösung kommt noch ein guter Werth heraus, welcher sich bis auf einen kleinen, etwa einer Einheit der siebenten Decimale von s entsprechenden Unterschied an die früheren anschliesst.

Die kleine Schwankung in den ersten Zahlen für *Magnesiumsulfat* reicht nicht weiter als die möglichen Fehler und mag auf die letzteren zurückkommen, obwohl auch eine kleine Depression der Verdichtung durch Aenderung der Constitution bei diesem Körper nicht unmöglich ist.

Bei der *Essigsäure* sieht man die Depression der Verdichtung deutlich in den ersten drei Werthen. Das eingefüllte Wasser ferner hatte ein Leitvermögen $1{,}5.10^{-10}$ bei 18° gehabt. Es ist unmöglich, die Abweichung der ersten Zahlen in Tab. I oder II auf Beobachtungsfehler zurückführen zu wollen.

Es möge zur Illustration noch ein Vorversuch mit Essig-

1) K. u. Hallwachs, l. c. p. 39.

säure in einem weniger guten Wasser ($k = 5 . 10^{-10}$) angeführt werden. Man erhielt bei 6,4°

m	$\frac{s-1}{m}$	Aus Tab. I
0,001	0,00903	0,01020
0,002	0,00965	0,01039
0,005	0,01002	0,01031

Die anfängliche Depression ist hier viel grösser und das Maximum der Verdichtung $(s - 1)/m$ wird später erreicht, als bei dem reinen Wasser. [1])

In den Zahlen für die *Schwefelsäure* spricht sich die Depression unmittelbar nicht so stark aus, wie bei der Essigsäure. Dies hat aber seinen Grund darin, dass die Curve für die Schwefelsäure in starkem Ansteigen nach dem Nullpunkt zu begriffen ist, welches sich mit der Depression mischt. Die zweite Beobachtungsreihe stimmt mit der ersten, soweit es die Umstände hier erwarten lassen.

Der Ueberschuss des Molecularvolumens bei 6° über dasjenige bei 18° liegt für die verdünnten Lösungen (wenn man von den anfangs unsicheren Werthen der Säuren absieht) in den verhältnissmässig engen Grenzen 1,1 bis 2,0. Bei Zucker und Essigsäure ändert er sich wenig, bei Schwefelsäure und Magnesiumsulfat wird er für die starken Lösungen deutlich kleiner.

Die ersten Zahlen von Tab. II rechtfertigen die Behauptung, dass das Molecularvolumen durch die hier angewandten Mittel der Dichtebestimmung selbst für $^1/_{5000}$ normale Lösungen noch mit grosser Annäherung gefunden werden kann.

Charlottenburg, Juli 1895.

---

1) Es wird Manchen so wie mich selbst überraschen, wenn es auch bei näherer Ueberlegung ganz begreiflich ist, dass das „specifische Gewicht" des Wassers selbst, mit solchen Mitteln bestimmt, wie hier, bereits die Verunreinigungen guten destillirten Wassers stark ausgeprägt wiedergiebt. Der Auftrieb des Senkkörpers war in dem oben erwähnten Wasser vom Leitvermögen 5 um 7 mg grösser, als in den übrigen, guten Wassern, welche ihrerseits von einem Mittelwerth nur um etwa ± 1 mg abweichen. Das specifische Gewicht des ersteren, auf die anderen bezogen, berechnet sich also zu 1,000007. Das würde etwa $^1/_{1000}$ Proc. eines gewöhnlichen Salzes als Verunreinigung entsprechen, einer Zahl, die der Ordnung nach richtig sein dürfte.

3. *Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen; von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*

A. Kathodolumineszenz und damit zusammenhängendes Nachleuchten und Thermolumineszenz p. 203. I. Verhalten einfacher anorganischer Körper, 1. welche unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen sich zersetzen p. 204, 2. welche sich scheinbar nicht zersetzen p. 205, 3. Körper die keine Luminescenz zeigen p. 208. — II. Verhalten fester Lösungen[1]) p. 208, 1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe p. 209, 2. Einfluss des Erhitzens der Substanzen bei ihrer Darstellung auf die Luminescenzfarbe p. 212, 3. Einfluss des Erhitzens auf das Nachleuchten p. 214, 4. Einfluss der Concentration auf die Luminescenz p. 215, 5. Verhalten der Körper bei hohen Temperaturen (bis ca. 500°) p. 216, 6. Verhalten der Körper bei niedrigen Temperaturen (bis −80°) p. 220, 7. Temperaturen, bis zu denen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben p. 223, 8. Wirkung infrarother Strahlen auf die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen entstandenen Substanzen p. 223, 9. Versuche mit verschiedenen Gasen p. 226, 10. Einfluss von Zusätzen auf die Luminescenz p. 226, 11. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten reiner Körper p. 229, 12. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten und die Thermolumineszenz von festen Lösungen p. 229, 13. Untersuchung des Luminescenzspectrums p. 230, 14. Zeitdauern, während deren die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben p. 231.

B. Photolumineszenz. — 1. Erscheinung der Phosphorescenz bei einer Reihe von reinen Körpern und festen Lösungen, Einfluss von Zusätzen, Fehlen von Thermolumineszenz in vielen Fällen p. 232, 2. Stokes'sche Regel für die Phosphorescenz p. 235.

C. Wirkung der Entladungsstrahlen. Thermolumineszenz und Summirung der Wirkung. Nachleuchten p. 237.

D. Zusammenstellung der schönst luminescirenden Körper p. 240.

E. Theoretische Betrachtungen p. 241.

F. Resultate p. 250.

---

1) Dabei ist in den Abschnitten 2 u. ff. auch das hier hingehörige Verhalten der reinen Körper behandelt.

Einleitung.

In einer ersten Abhandlung[1]) haben wir nachgewiesen, *„dass in vielen Fällen die Luminescenz anorganischer Körper sowohl im reinen Zustande als auch nach Zusatz kleiner Mengen eines zweiten Körpers Hand in Hand geht mit chemischen Processen"*. In der nachfolgenden Arbeit sollen die hierhingehörigen, zum Theil ausnehmend schönen Erscheinungen nach den verschiedensten Richtungen hin genauer untersucht und, soweit als möglich, das Wesen der chemischen Umlagerungen ergründet werden.

In betreff des benutzten Apparates, der Reinigung und Darstellung der Präparate sei auf unsere frühere Arbeit verwiesen. Wir haben auf das Sorgsamste jede Verunreinigung aus unseren Ausgangssubstanzen zu entfernen gesucht. Dass in einzelnen Fällen solche noch vorhanden waren, trotzdem sich auf analytischem Wege keine Beimengungen mehr nachweisen liessen, ist indess wohl möglich. Es mögen daher andere Forscher bei Wiederholung unserer Versuche hier und da eine andere Luminescenzfarbe, Thermoluminescenz etc. beobachten, da häufig Spuren einer Verunreinigung von Einfluss auf die Erscheinungen sind, und zwar in dem doppelten Sinn, dafs gewisse *zugesetzte* Stoffe eine *intensive Lichtemission hervorrufen*, andere dagegen die Luminescenz der reinen Substanz *unterdrücken*.[2]) Im Grossen und Ganzen dürften unsere Angaben wirklich für die betreffenden Substanzen gelten.

Ueber das von uns behandelte Gebiet lagen bisher nur vereinzelte Arbeiten[3]) vor, wir haben daher zunächst einen

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604. 1895.

2) Aus diesem doppelten Einfluss von Verunreinigungen erklären sich auch manche Abweichungen zwischen unseren Resultaten und denen von Lecoq de Boisbaudran. (Compt. rend. **101.** 1885; **103.** 1886; **104.** 1887 an verschiedenen Stellen.)

3) Die älteren Arbeiten sind in vorzüglichster Weise in dem Werk von Ed. Becquerel, La Lumière, zusammengestellt, indess ist in ihnen fast nie die Zusammensetzung der untersuchten Körper angegeben; die einzigen eingehenden Versuche hierüber sind die von Lenard und Klatt über das Calciumsulfid etc. (Wied. Ann. **38.** p. 90), sowie die von Lecoq de Boisbaudran über verschiedene Substanzen (Compt. rend. l. c.). Von beiden ist aber nur das Spectrum des Photo- und Kathodolumineszenzlichtes beschrieben. Einzelne zerstreute Angaben finden sich auch in

Ueberblick über die Erscheinungen zu gewinnen gesucht, und dazu eine grosse Anzahl von reinen Substanzen und festen Lösungen untersucht. Da es zu weit führen würde, alle Beobachtungen an diesen Körpern eingehend zu besprechen, so haben wir die Luminescenzfarbe, Dauer des Nachleuchtens etc. der Mehrzahl der untersuchten Präparate kurz zusammengestellt. Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten werden wir durch charakteristische Beispiele erläutern.

Unsere Arbeit hat sich auf zwei Körperclassen erstreckt: I. Reine anorganische Körper; II. feste Lösungen.

Soweit wie möglich haben wir bei reinen Substanzen bez. festen Lösungen die in der Inhaltsübersicht aufgeführten Erscheinungen untersucht.

Bei zahlreichen organischen Substanzen findet sich ebenfalls eine Photo- bez. Kathodoluminescenz sowohl im festen, wie im flüssigen und im gasförmigen Zustande, ihre Betrachtung ist für die Beurtheilung der auftretenden Vorgänge von grosser Wichtigkeit; die Erscheinungen sind zum Theil schon früher besprochen.[1])

Den Schluss unserer Abhandlung bildet ein theoretischer Theil, in dem wir eine Erklärung der im experimentellen Theil gefundenen Regelmässigkeiten zu geben suchen.

A. Kathodoluminescenz und damit zusammenhängendes Nachleuchten und Thermoluminescenz.

I. Einfache anorganische Körper.

Die im nachfolgenden aufgeführten anorganischen Körper haben wir der Uebersichtlichkeit wegen in drei Gruppen getheilt, nämlich in solche, welche 1. unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen eine sichtbare oder leicht durch Reactionen nachweisbare chemische Zersetzung zeigen, 2. sich schein-

---

den Crookes'schen Untersuchungen über die seltenen Erden (Chem. News 52. p. 46. 1885 und an verschiedenen Stellen). Nach unserer Auffassung sind die phosphorescirenden Erdalkalisulfide etc. als feste Lösungen anzusehen; das Erdalkalisulfid etc. ist das Lösungsmittel, das in ihm enthaltene phosphorescirende Sulfid des Schwermetalls (Cu, Mn, Bi) der gelöste Körper.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 18. 1895.

bar nicht zersetzen, bei denen man aber aus den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Merkmalen, dem Nachleuchten, der Thermoluminescenz etc. schliessen musste, dass eine Veränderung in den Molecülen eingetreten war, 3. Körper, bei denen eine Luminescenz irgend einer Art nicht zu beobachten war.

1. Körper, die unter den Kathodenstrahlen eine sichtbare Zersetzung zeigen.

Hierhin gehören die

Haloidsalze der Alkalimetalle: NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, LiJ, NaFl, KFl, LiFl.

Haloidsalze des Silbers, Quecksilbers und Bleis.

Lässt man auf diese Körper die Kathodenstrahlen längere Zeit einwirken, so färben sie sich, während gleichzeitig die Luminescenz schwächer sind, intensiv braun, schwarz oder blau, sie zeigen eine *Nachfarbe*, eine Thatsache, die für das Chlorsilber schon seit längerer Zeit bekannt ist und für die Haloidsalze der Alkalimetalle zuerst von H. Goldstein[1]) näher beschrieben worden ist. Die chemischen Processe, welche sich bei den Alkalisalzen abspielen, haben wir in unserer vorigen Abhandlung[2]) ausführlich erörtert; es entstehen unter Entweichen des negativen Ions, des Chlors, Broms oder Jods, Subchloride bez. Subbromide, Subjodide, die sich bei Zutritt von feuchter Luft, besonders leicht beim gleichzeitigen Erhitzen oder beim Lösen in Wasser in Alkalihydrat und Alkalichlorid, bez. -bromid, -jodid umsetzen. Aehnliche Processe spielen sich auch wohl bei den Quecksilber-, Blei- und Silberhaloidsalzen ab.

In der nachfolgenden Tabelle haben wir die hierhingehörigen Substanzen zusammengestellt.

---

1) H. Goldstein, Wied. Ann. **54.** p. 371. 1895.
2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 618. 1895.

Tabelle I.[1])

Substanz	Fluorescenz-farbe	Nach-leuchten	Thermolumin-escenz	Nachfarbe
Fluornatrium	röthlich	—	—	röthlich
Chlornatrium	weisslich	schwach	hellblau	rothbraun
Bromnatrium	blauweiss	„	schwach	rosalila
Jodnatrium	weiss	„	hell	braun
Fluorkalium	violett	—		bläulich
Chlorkalium	weiss	schwach	schwach violett	dunkelviolett
Bromkalium	hellgrün		hell	blau
Jodkalium	„	—	schwach	blaugrün
Quecksilberchlorür	orange	—	—	schwarz
Quecksilberjodid	gelb	—	—	„
Silberchlorid	grün	—	—	„
Silberbromid	blauviolett	—	—	„
Silberjodid	„	—	—	„
Bleibromid	gelb	—	—	„
Bleijodid	prachtv. grün	—	—	braun

Bei den *Alkalisalzen* ist vielfach die Farbe der *Thermoluminescenz* eine andere als die der *Kathodoluminescenz.* Die erstere kommt dem unveränderten Körper als solchem zu, bez. sie entspricht der Umwandlung desselben in das Subchlorid, während die Thermoluminescenz mit der ihr eigenen Farbe bei der chemischen Umsetzung des Subchlorids auftritt.

2. Anorganische Körper, die sich unter den Kathodenstrahlen scheinbar nicht zersetzen.

In diese Gruppe gehören die meisten anorganischen Körper. Es sind darunter manche, die eine prachtvolle Luminescenz zeigen, wie das Bleisulfat, (intensiv violett), Quecksilberbromür (orange), Sidot'sche Blende (Schwefelzink) u. a.

Aus den Daten der Tab. II ergiebt sich der Satz: *Im allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalles leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmiumsalze, die Uransalze etc., von denen einige in Tab. III und IV zusammengestellt sind.*

1) Ein — bedeutet, dass die betreffende Erscheinung nicht zu beobachten war.

Tabelle II.[1])

Substanz	Fluorescenzfarbe	Nachleuchten	Thermo-luminescenz
Lithiumsulfat	schön blau	schwach	schwach bläulich
Kaliumsulfat	blau	etwas	ziemlich hell
Bariumsuperoxyd	schwach grünblau	—	—
Bariumchlorid	schwach violett	—	—
Bariumsulfat	„ „	—	schwach blau
Strontiumsulfat	schwach rosa	etwas	etwas
Calciumfluorid (künstl.)	schwach blau	„	schwach blau
Calciumfluorid	blau	stark	hell
Calciumsulfat	röthlich	etwas	„
Magnesiumfluorid	rothgelb	„	—
Magnesiumsulfat	roth	„	roth
Kupferchlorid	grünlich	—	—
Kupferjodür	violett mit einzelnen rothen Stellen	—	—
Bleichlorid	bläulich weiss	—	—
Bleisulfat	prachtvoll blau	—	—
Bleioxyd	weiss	weiss	—
Quecksilberbromid	prachtvoll orange	—	—
Quecksilberjodür	rothbraun	etwas	—
Quecksilberchlorid	schwach orange	—	—
Quecksilberbromür	anfangs nichts nachher orange	—	—
Quecksilbersulfat	gelb	ziemlich stark	—
Schwefelzink	bläulich	—	Spur
Schwefelzink (Sidot'sche Blende)	intensiv weisslich grün	sehr lange	stark grün schwach weiss
Zinkoxyd	glänzend grün	—	weiss
Zinksulfat (wasserfrei)	hellweiss	lange	—
Cadmiumbromid	weiss, schwach gelb	etwas	schwach
Cadmiumjodid	blendend weiss	schwach	sehr intensiv
Cadmiumkaliumjodid	blau, bei kleinen Funkenstrecken, also schwachem Erregen, grün	—	—
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	sehr lange	—
Cadmiumfluorid	blau	grün	—
Wismuthoxyd	„	—	—
Arsenigsäureanhydrid	grün	etwas	—
Zinnoxyd	hellweiss	—	—

1) Lässt man die Kathodenstrahlen längere Zeit auf einige der in Tab. II angeführten Substanzen einwirken, so zersetzen sie sich auch; es ist daher eine strenge Scheidung zwischen den Körpern in Tab. I und Tab. II, die wir hier aus Zweckmässigkeitsgründen gewählt haben, nicht durchzuführen.

Tabelle III.

Cadmiumsalze.

Dieselben leuchten weiss und gelb.

Substanz	Luminescenz	Nachleuchten	Thermoluminescenz
Cadmiumjodid	blendend weiss	schwach	etwas
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	lange	intensiv gelb
Cadmiumbromid	weiss	etwas	—
Cadmiumoxyd	—	—	—
Cadmiumnitrat	—	—	—
Cadmiumcarbonat	—	—	—

Tabelle IV.

Uransalze.

Dieselben leuchten, wenn sie dies überhaupt thun, sowohl unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen wie unter demjenigen des Lichtes grün.

Substanz	K. L.[1]	Ph. L.[2]	Substanz	K. L.	Ph. L.
Uranacetat	grün	grün	Uranoxalat	—	—
Urannitrat	„	„	Uranborat	—	—
Urancalciumphosphat	„	„	Urancitronat	—	—
Uransulfat	„	„	Uranoxydhydrat	—	—
Urantartrat	—	—			

Bei einzelnen Körpern konnte wohl eine Kathodolumineszenz aber keine Thermoluminescenz beobachtet werden, trotzdem nahe verwandte sie zeigen. Durch besonders günstige Versuchsanordnungen, wenn wir z. B. die Empfindlichkeit unserer Augen durch längeres Verweilen im Dunkeln gesteigert oder wenn wir die Substanzen noch länger und unter öfterem Umrühren den Kathodenstrahlen ausgesetzt hätten, hätten wir sicherlich manchmal auch dort ein Leuchten wahrnehmen können, wo wir bisher nichts beobachtet haben. Es darf darum nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass in denjenigen Fällen, wo keine Thermoluminescenz auftrat, auch keine chemischen Veränderungen durch die Kathodenstrahlen hervorgerufen worden sind.

1) K. L. = Kathodolumineszenz.
2) Ph. L. = Photoluminescenz.

3. Körper, die keine Luminescenz zeigen.

Ein Leuchten konnte nicht beobachtet werden beim Natriumhydrat, phosphorsaurem Natrium, chlorsaurem Kalium, überchlorsaurem Kalium, übermangansaurem Kalium, Ferrocyankalium, schwefelsaurem Ammonium, Fluorammonium, Chlorcalcium, phosphorsaurem Calcium, Bariumoxyd, chromsaurem Barium, Bleioxyd, salpetersaurem Blei, chromsaurem Blei, chlorsaurem Kobalt, salpetersaurem und kohlensaurem Didym, Kupfersulfür, Borsäure, Cadmiumoxyd, kohlensaurem Cadmium, salpetersaurem Cadmium, Quecksilbersulfid (schwarz und roth), Quecksilberoxyd (roth und gelb) etc.

II. Feste Lösungen.

Eine ausnehmend schöne Kathodo- oder Thermoluminescenz zeigt sowohl der Farbe wie der Intensität nach eine Reihe fester Körper, welche eine Spur einer zweiten Substanz innig eingeschlossen enthalten. Wir fassen dieselben als „feste Lösungen“ im Sinne von van't Hoff[1]) auf; dabei ist die in grösserer Menge vorhandene Substanz als Lösungsmittel, die in kleinerer Menge als gelöster Körper zu betrachten.[2])

---

1) van't Hoff, Ztschr. f. physik. Chem. **5.** p. 322. 1890.

2) Vgl. unsere erste Abhandlung Wied. Ann. **54.** p. 604. 1895. Die Darstellung der hierher gehörigen Substanzen haben wir in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben; wir erwähnen daher nur kurz, dass wenn das „feste Lösungsmittel“ und der zu „lösende Körper in Wasser löslich waren, man beide in dem gewünschten Verhältniss in Wasser löste und das Ganze zur Trockene eindampfte. War das Lösungsmittel in Wasser unlöslich, so wurde ein lösliches Salz des betreffenden Metalls bei Gegenwart des aufzunehmenden Körpers durch das Reagenz, das den unlöslichen Niederschlag bildet, ausgefällt. So wurde z. B. Calciumsulfat, das eine geringe Menge Mangansulfat enthielt, durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mit verdünnter Schwefelsäure, in der eine geringe Menge Mangansulfat gelöst war, erhalten.

Den Gehalt des Lösungsmittels an der gelösten Substanz haben wir nur in den Fällen ermittelt, wo es für die Versuche oder ihre Erklärung wichtig schien. Da wo die Concentration unbekannt ist, setzen wir durchweg, wie in unserer ersten Abhandlung, vor das chemische Zeichen der gelösten Substanz ein „x“ oder „y“, wo „x“ oder „y“ einen kleinen Bruch darstellt. So bedeutet z. B. $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ Calciumsulfat, das eine kleine Menge Mangansulfat gelöst enthält.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe.

Eine Reihe von Beispielen, an denen der Einfluss des n Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe der „festen ngen" erkannt werden kann, enthält die folgende Tabelle, sich auf Lösungen von Mangansulfat bezieht. In derselben n wir gleichzeitig die Kathodo-, Thermoluminescenz- und leuchtefarbe der reinen Lösungsmittel angegeben, um zu n, welch starke Veränderungen die Eigenschaften derselben h Hinzufügung von geringen Mengen einer zweiten Substanz ren. Ein anderes sehr schlagendes Beispiel bildet $CaFl_2$ $MnFl_2$-Zusatz.

Tabelle V.

ubstanz	Temp. des Trocknens	Kathodo-luminescenz	Nachleuchten	Thermo-luminescenz
	180°	schwach gelbröthlich	—	—
+ x $MnSO_4$	180	intensiv grün	stark grün	intensiv grün
	150	nichts	—	—
+ x $MnSO_4$	150	hellröthlich	etwas	etwas
	150	schwach dunkelviolett	—	—
+ x $MnSO_4$	150	dunkelblau	schwach	sehr schwach
	200	roth	etwas	schwach
+ 1% $MnSO_4$	200	intensiv dunkelroth	lange	intensiv roth
	200	hell weiss	lange	weiss
+ 1% $MnSO_4$	200	intensiv roth	sehr lange	sehr stark roth
	200	bläulich	schwach	hell
+0,5% $MnSO_4$	200	intensiv bräunlich gelb	stark	hellgelb
	200	gelb	lange	hellgelb
+ 1% $MnSO_4$	200	intensiv gelb	sehr lange	intensiv gelb
	200	schwach bläulich	sehr schwach	schwach
· x $MnFl_2$ (zum il zersetzt)	200	intensiv grün	lange	intensiv grün

Aus der Tabelle ergiebt sich:

Die Luminescenzfarbe ist in ausnehmend hohem Grade von Lösungsmittel abhängig.

Besonders charakteristisch ist das in der Tabelle zusammen-llte Verhalten des Mangansulfats in den verschiedenen ngsmitteln. In $CaSO_4$ ist die Luminescenzfarbe grün, in $)_4$ roth, in $SrSO_4$ hellröthlich, in Na_2SO_4 bräunlich-gelb etc.

Die Erscheinung lässt sich mit der *Aenderung der Absorptionsspectra* und der *Fluorescenzfarbe* in verschiedenen Lösungsmitteln unter dem Einfluss des Lichtes zusammenstellen. Erstere sind ja z. B. beim Jod ausnehmend verschieden, letztere ändern sich ebenfalls bei verschiedenen organischen Substanzen nicht unbedeutend.[1])

Weitere Beispiele für den Einfluss des Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe liefern die im Nachfolgenden mitgetheilten kurzen Angaben:

Bariumsulfat als Lösungsmittel: Die festen Lösungen der Sulfate von Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co in $BaSO_4$ leuchteten schwach violett oder blau, wie das reine $BaSO_4$. Bei einigen Präparaten war die Thermoluminescenz gering, bei den meisten überhaupt nicht wahrzunehmen.

Strontiumsulfat als Lösungsmittel. $SrSO_4$ mit den Sulfaten von Mn, Zn, Ni, Cu, Cr leuchteten schwach blau. Das reine $SrSO_4$ zeigte nichts.

Calciumsulfat als Lösungsmittel: Mit Ausnahme der festen Lösung von $CaSO_4 + x\,MnSO_4$, das prachtvoll grün luminescirt, leuchteten die Präparate von $CaSO_4$ mit Cr, Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Li meist schwach rötlich, während das reine $CaSO_4$ eine schwach gelbliche Farbe zeigte.

Magnesiumsulfat als Lösungsmittel: $MgSO_4$ (roth), $MgSO_4 + 1\%\,CdSO_4$[2]) (intensiv gelb), das Nachleuchten und Thermoluminescenz war ebenfalls intensiv gelb. $MgSO_4 + x\,MnSO_4$ (intensiv roth, vgl. Tab. V), $MgSO_4$ + 1 Proc. $NiSO_4$, $MgSO_4$ + 1 Proc. $CuSO_4$, $MgSO_4$ + 1 Proc. $CoSO_4$ (schwach weiss oder gelblich).

Zinksulfat als Lösungsmittel: $ZnSO_4$ intensiv weiss, $ZnSO_4$ + 1 Proc. $CdSO_4$ (intensiv blau, Nachleuchten und Thermoluminescenz schwach). $ZnSO_4$ + 1 Proc. $CuSO_4$, $ZnSO_4$ + 1 Proc. $FeSO_4$, $ZnSO_4$ + 1 Proc. $NiSO_4$ leuchteten nicht.

1) Vgl. u. a. O. Knoblauch, Wied. Ann. **54**. p. 193. 1895.

2) Wurde das durch die Kathodenstrahlen belichtete Salz in heisses Wasser geworfen, so trat ein helles, intensivgelbes Licht auf.

Aluminiumoxyd als Lösungsmittel vgl. Tab. VI.

Strontiumcarbonat[1]) als Lösungsmittel.

Substanz	Temp.	Fluorescenzfarbe	Th. L.	Nachleuchten
$SrCO_3 + CuCO_3$	100°	weisslich hellblau	sehr schwach	etwas
$SrCO_3 + CuCO_3$	Rgl.[2])	dunkelblau	etwas stärker	länger
$SrCO_3 + MnCO_3$	100	röthlich	—	schwach
$SrCO_3 + MnCO_3$	Rgl.	bläulich	—	etwas
$SrCO_3$ + Uran	100	grünlich	—	—
	Rgl.	gelb	stark grün	stark grün

Calciumcarbonat als Lösungsmittel.

Substanz	Temp.	Fluorescenzfarbe	Nachleuchten	Th. L.
$CaCO_3 + CuCO_3$	100°	schwach roth	kaum	schwach
	Rgl[2])	„ „	„	„
$CaCO_3 + MnCO_3$	110	intensiv gelb	sehr stark	sehr stark
	Rgl.	braungelb orange	„ „	„ „
$CaCO_3$ + Uran	100	röthlich	ziemlich lange	ziemlich stark
	Rgl.	röthlich gelb	länger	„ „
Nat. Marmor		prachtvoll roth	stark	intensiv roth
Eierschalen		„ „	„	„ „

Gläser. Untersucht wurde eine grosse Anzahl derselben, sie luminesciren meist grüngelb, bläulich, röthlich, oder weiss. Die meisten leuchten auch nach und thermoluminesciren.

Da die Gläser meist Lösungen mehrerer Substanzen in mehreren Lösungsmitteln bilden, so liegen hier die Verhältnisse sehr complicirt; wir sehen daher von genaueren Angaben ab (vgl. übrigens Wied. Ann. 38. p. 488. 1889).

---

1) Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde z. B. Calciumchlorid mit Kupfernitrat vermischt, sodass beim Ausfällen mit kohlensaurem Natrium auf 99 Proc. $SrCO_3$, 1 Proc. $CuCO_3$ entstand. Das kohlensaure Kupfer scheidet sich zum Theil *neben* dem Calciumcarbonat aus; gleichzeitig durchdringen sich aber beide Substanzen so innig, dass auch hier „feste Lösungen" entstehen. Glüht man die so dargestellten Verbindungen, so zersetzen sich die kohlensauren Salze des Kupfers, Mangans und Urans, während das Strontiumcarbonat zum grössten Theil unverändert bleibt. Durch das starke Erhitzen wird aber entsprechend den Versuchen von Spring (vgl. unsere vorige Arbeit p. 615) bewirkt, dass das Kupferoxyd etc. in das Strontiumcarbonat diffundirt, und daher von demselben gelöst wird.

2) Rgl. bedeutet Rothgluth.

2. Einfluss des Erhitzens der Substanzen bei der Darstellung auf die Farbe des ausgesandten Lichtes.

Ein Erhitzen der Substanzen vor der Untersuchung wirkt in doppelter Weise:

1. Durch das Erhitzen werden die Substanzen im Allgemeinen dichter, bez. in andere Modificationen übergeführt oder

2. chemisch verändert.

In beiden Fällen *kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden.*

1. Aenderung der Luminescenzfarbe infolge von *physikalischen* Veränderungen.

Als Beispiel für den ersten Fall führen wir das Strontiumsulfat an. Dasselbe ist bei 100° getrocknet wasserfrei; es kathodoluminescirte schwach rosa, nach kurzem Erhitzen auf 800° traten einige blaue Stellen auf, nach anhaltendem Glühen leuchtete das ganze Präparat blau. Die Erscheinung erklärt sich, wenn man bedenkt, dass durch das Erhitzen das Strontiumsulfat dichter wird, also in eine andere physikalische Modification übergeht.

Aehnliche Unterschiede zeigen noch manche andere Substanzen im *geglühten* und *ungeglühten* Zustand: $Na_2SO_4 + x\,MnSO_4$ ungeglüht luminescirt rothorange, geglüht mehr gelborange, $ZnSO_4$ + 1 Proc. $MnSO_4$ ungeglüht gelbroth, geglüht roth, $MgSO_4$ + 1 Proc. $MnSO_4$ ungeglüht gelblichroth, geglüht dunkelroth. Es lässt sich daher mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass, wo nach Erhitzen der Präparate, ohne dass dabei *chemische* Veränderungen in dem Molecül eintreten, die Kathodolumines-cenzfarbe eine andere wird, dort sicherlich physikalische Umänderungen stattgefunden haben. Dieser Satz gilt jedoch nicht umgekehrt, denn wir haben zahlreiche Beispiele dafür gefunden, dass trotz längerem Erhitzen auf höhere Temperatur und damit vermehrter Dichte keine Farbenänderung eintrat.

2. Aenderung der Luminescenzfarbe infolge *chemischer* Veränderungen. Beispiele für den zweiten Fall liefern:

a) Einige wasserhaltige Salze. Cadmiumsulfat, gelinde getrocknet, sodass es noch etwas Wasser einschliesst, kathodoluminescirt schwach rosa; sobald alles Wasser vertrieben ist, leuchtet das Präparat prachtvoll gelb.

b) Andere Beispiele lassen sich auch aus der Gruppe der festen Lösungen entnehmen.

$CaSO_4 + 2H_2O + x MnSO_4$ z. B. kathodoluminesicrt schwach rosa, nach gelindem Erhitzen bis der Wassergehalt vertrieben ist, tritt die prachtvolle grüne Farbe auf, die wir schon mehrfach beschrieben haben.

3. Weitere Beispiele für den Einfluss des Erhitzens, wo wahrscheinlich beide Ursachen zusammenwirken, sind in der Tab. VI für das Aluminium zusammengestellt.

Tabelle VI.

Substanz	Temp.	K. L.	Nl.	Th. L.
$Al_2O_3 + 2\% Fe_2O_3$	200°	—	—	—
	Rgl.	gelb mit rothen und grünen Stellen	—	ja
$Al_2O_3 + 0{,}5\% Fe_2O_3$	200	—	—	—
	Rgl.	gelb mit rothen und grünen Stellen, etwas dunkler als das vorige Präparat	schwach	ja
$Al_2O_3 + 0{,}01\% Fe_2O_3$	200	—	—	—
	Rgl.	roth mit grünen Pünktchen	schwach	ja
$Al_2O_3 + 2\% Cr_2O_3$	200	—	—	—
	Rgl.	—	—	ja
$Al_2O_3 + 0{,}5\%$	200 u. Rgl.	—	—	—
$Al_2O_3 + 0{,}01\%$	200 u. Rgl.	—	—	—
	Rgl.	roth mit grünen Stellen	—	—
$Al_2O_3 + 2\% CuO$	200	grün	schwach	—
	Rgl.	hellblau	„	etwas
$Al_2O_3 + 0{,}5\% CuO$	200	schwach grün	—	—
	Rgl.	grün mit rothen und blauen Stellen	—	—
$Al_2O_3 + 0{,}01\% CuO$	200	grünlich	—	—
	Rgl.	roth	schwach	ja
$Al_2O_3 + 5\% Mn_2O_3$	Rgl.	roth mit grünen Stellen	„	hellroth
$Al_2O_3 + 2\% Mn_2O_3$	200	schwach röthlich	—	—
	Rgl.	gelb, roth und grün intensiv	stark und lange	gelb
$Al_2O_3 + 0{,}5\% Mn_2O_3$	200	ziemlich homogen roth	—	—
	Rgl.	gelbgrün	sehr stark und lange	gelb
$Al_2O_3 + 0{,}1\% Mn_2O_3$	200	schwach gelb	—	—
	Rgl.	gelb	lange	gelb

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, haben wir es hier nicht mit einheitlichen Körpern zu thun. Die Farbe

hängt zum grössten Theil von der Temperatur und der Dauer des Glühens ab. Beim langen Erhitzen verlieren z. B. die Mangan enthaltenden Aluminiumoxyde die rothen Stellen, sie kathodolumineseiren nur grün und gelb. Die Präparate werden viel homogener, was entsprechend den Versuchen von Spring[1]) theils davon herrührt, dass die beiden Substanzen ineinander diffundiren und so eine einheitliche „feste Lösung" bilden, theils seinen Grund darin hat, dass die Hydratwasser enthaltenden Molecüle dasselbe verlieren, also chemisch verändert werden.

3. Einfluss des Erhitzens der Präparate auf das Nachleuchten.

Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmslos.

Von den vielen hierhingehörigen Beispielen führen wir die folgenden an.

Tabelle VII.

Substanz	Temp.	K. L.	Nl.	Th. L.
Zinksulfat	130°	schwach weiss	Spur	—
	200	heller weiss	stärker	weisslich
	Rgl.	sehr hell weiss	stärk. als die vorhergeb.	sehr hell
$ZnSO_4 + 1\%\, MnSO_4$[2])	100	prachtvoll roth sehr intensiv	sehr schwach	kaum wahrzunehmen
	200	prachtvoll roth sehr intensiv	„ „	kaum wahrzunehmen
	400	prachtvoll roth sehr intensiv	stark	stark
	Rgl.	prachtvoll roth sehr intensiv	sehr stark	sehr stark
$CaSO_4 + x MnSO_4$	200	intensiv grün	etwas	grün
	400	„ „	stark	intensiv grün
	Rgl.	„ „	sehr lang	„ „

Aehnlich verhält sich Cadmiumsulfat und

$CdSO_4 + 1\%\, MnSO_4$; $ZnSO_4 + 1\%\, CdSO_4$; $ZnSO_4 + 1\%\, Li_2SO_4$.

Dass das stärker erhitzte Präparat länger nachleuchtet als das nicht so stark geglühte, erkennt man am besten, wenn man das geglühte zuerst erregt und darauf das nicht geglühte. Im ersten Augenblick ist natürlich dann das nicht geglühte

1) Spring, Ztschr. f. physik. Ch. 15, p. 65. 1891.

2) Noch wasserhaltig, darf daher zum Vergleich nicht herangezogen werden.

weit heller als das geglühte, sehr bald tritt aber das umgekehrte ein. Nach einiger Zeit erlischt das ungeglühte vollständig, während das geglühte noch lange leuchtet.

4. Einfluss der Concentration der festen Lösungen auf die Luminescenz.

Besonders eingehend haben wir das Mangansulfat, in Calcium- und Zinksulfat gelöst, untersucht. Da bei der Darstellung von $CaSO_4 + x MnSO_4$ nach den oben angegebenen Methoden (Fällen von $CaCl_2$ mit Mangansulfat-haltiger verdünnter Schwefelsäure) nicht genau bestimmt werden konnte, wie viel Mangansalz in das Calciumsulfat eingedrungen war, so haben wir zu diesen Versuchen gebrannten Gyps mit einer Lösung des Mangansulfats von genau bekannter Concentration übergossen. Der Gyps erhärtet nach kurzer Zeit und schliesst gleichzeitig die $MnSO_4$-Molecüle ein, bildet also eine feste Lösung. Durch gelindes Erhitzen wurde hierauf das Wasser vertrieben.

Die folgenden Beobachtungen sollen den Einfluss der Concentration auf die Luminescenzhelligkeit verfolgen.

Tabelle VIII.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
10 g $CaSO_4$ + 0,0002 g $MnSO_4$	s. schwach grün	schwach grün	schwach
10 „ $CaSO_4$ + 0,002 „ $MnSO_4$	grün	grün	etwas
10 „ $CaSO_4$ + 0,005 „ $MnSO_4$	intensiv grün	intensiv	intensiv
10 „ $CaSO_4$ + 0,04 „ $MnSO_4$	„ „	„	„
10 „ $CaSO_4$ + 0,08 „ $MnSO_4$	„ „	„	„
10 „ $CaSO_4$ + 0,12 „ $MnSO_4$	„ „	„	„
10 „ $CaSO_4$ + 0,2 „ $MnSO_4$	„ „	„	„
10 „ $CaSO_4$ + 0,4 „ $MnSO_4$	„ „	„	„

Bei den letzteren 6 Präparaten war kaum ein Unterschied in der Intensität des Fluorescenzlichtes und der Thermoluminescenz wahrzunehmen.

Sucht man noch mehr Mangansulfat in das Calciumsulfat zu betten, so sind die Präparate schwer homogen zu bekommen. Immerhin erkennt man aus der obigen Tabelle, dass trotzdem die Concentration des Mangansulfats um das 80fache zunimmt, die Luminescenzintensität fast dieselbe bleibt.

Weitere Beispiele für den Einfluss der Concentration enthält die folgende Tabelle.

Tabelle IX.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
$ZnSO_4$	schw. weisslich	schwach	schwach
10 g $ZnSO_4$ + 0,02 g $MnSO_4$	„ röthlich	röthlich u. weiss	röthlich u. weiss
10 „ $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$	roth	roth	roth
10 „ $ZnSO_4$ + 0,2 „ $MnSO_4$	intensiv roth	„	„
10 „ $ZnSO_4$ + 1 „ $MnSO_4$			
10 „ $ZnSO_4$ + 2 „ $MnSO_4$			
10 „ $ZnSO_4$ + 5 „ $MnSO_4$			

Zwischen den letzten 4 Präparaten war kaum ein Unterschied wahrzunehmen.

Da bei den in der vorletzten Tabelle angeführten Körpern die Intensität dieselbe blieb, trotzdem die Concentration um das 80fache zunahm, so lässt sich hieraus entnehmen, *dass die Luminescenzhelligkeit von festen Lösungen in sehr geringem Maasse von der Concentration abhängig ist.*

Die Verhältnisse bei der Kathodolumineszenz von festen Lösungen liegen anders als bei der Photolumineszenz, da man hierbei berücksichtigen muss, dass durch die Kathodenstrahlen stets nur die oberflächlichste Schicht zum Leuchten erregt wird.

5. Versuche bei hohen Temperaturen bis ca. 500°.

Für die Fluorescenz von reinen Körpern sowie von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen geht aus den Untersuchungen von E. Wiedemann[1]), Ramsay[2]), Dewar[3]) u. A. hervor, dass manche fluorescirende Körper selbst über der kritischen Temperatur fluoresciren, im allgemeinen ist jedoch diese Eigenschaft bei niederen Temperaturen verbreiteter als bei höheren.

Auch über die Photolumineszenz von festen Körpern bei verschiedenen Temperaturen liegen einzelne Angaben von E. Wiedemann[4]) vor.

Da die betreffenden Resultate bisher in den Annalen noch nicht veröffentlicht sind, so mögen sie hier folgen.

a) Verhalten von *Gelatine, die mit Eosin gefärbt ist.* Setzt man zu wässeriger Gelatinelösung ein paar Tropfen

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41.** p. 301. 1890.
2) W. Ramsay u. E. Young, Chem. News **53.** p. 205. 1886.
3) Dewar, Chem. News **70.** p. 252. 1894.
4) E. Wiedemann, Eder's Jahrbuch 1892. p. 208, 209.

Eosinlösung und lässt die Lösung eintrocknen, so erhält man schön fluorescirende Platten, die im Phosphoroskop relativ lange und hell nachleuchten. Eine solche Platte wurde im Phosphoroskop in passender Weise erwärmt. Dabei zeigte sich, dass die Helligkeit des Nachleuchtens mit der Temperatur schnell abnahm, und bei 140° fast vollkommen verschwand. Das Fluorescenzlicht beim directen Beobachten, während erregendes Licht das Blättchen traf, war bei 140° etwa ebenso hell wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit zunehmender Temperatur nimmt also bei dem Eosin das Abklingen des Lichtes schnell zu, während der Antheil des auffallenden Lichtes, der in Fluorescenzlicht umgewandelt wird, sich nicht sehr ändert.

b) Verhalten des *Glases*. Ein Stück weichen Glases wurde im Phosphoroskop allmählich erhitzt. Die Phosphorescenz verschwand bei ca. 180°. Dasselbe Stück Glas wurde schwachen Kathodenstrahlen ausgesetzt, es leuchtet bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft grün. Bei 200° ist das grüne Licht vollkommen verschwunden. Das Glas leuchtet jetzt bläulich, in derselben Farbe wie hartes Glas. Bei ca. 200° wird bekanntlich das Glas leitend und damit auch schwach plastisch; dann muss aber, wie frühere Versuche an verschiedenen concentrirten Lösungen von Eosin in Gelatine gezeigt hatten, das Abklingen der Helligkeit weit schneller erfolgen, als bei vollkommen starrem Glase. Das Auftreten des blauen Lichtes bei hohen Temperaturen erklärt sich daraus, dass jedes Glas ein Gemisch ist. Bei niederer Temperatur ist die grüne Fluorescenz des leichter erweichenden so hell, dass die bläuliche der schwerer schmelzenden Bestandtheile nicht wahrzunehmen ist. Bei hohen Temperaturen tritt bei schwacher Erregung die erstere vollkommen zurück und nur die letztere bleibt übrig.

c) Verhalten der *Balmain'schen Leuchtfarbe und der Kreide.* Versuche an Balmain'scher Leuchtfarbe und an Kreide ergaben, dass auch für diese Körper die Helligkeit bei höheren Temperaturen schneller abklingt, als bei niedrigeren, obgleich bis zu einem gewissen Grade die Lichtemission mit der Temperatur sich erhöht.

Um die *Luminescenz von festen Lösungen bei höheren Temperaturen* zu untersuchen, musste der von uns früher be-

nutzte Apparat etwas geändert werden, da schon bei 150° das Glas anfängt zu leiten und dadurch eine Ausbildung von Kathodenstrahlen an der Berührungsstelle von Metall und Glas unmöglich wird.

In ein 40 cm langes und 2 cm weites Rohr wurde an dem einen Ende die positive Electrode A eingekittet, dieselbe bestand aus einer an einem längeren Draht angelötheten Kupferplatte. An dem anderen Ende besass das Rohr einen Schliff S, in den ein T-Stück genau passte. In dieses T-Stück war ein

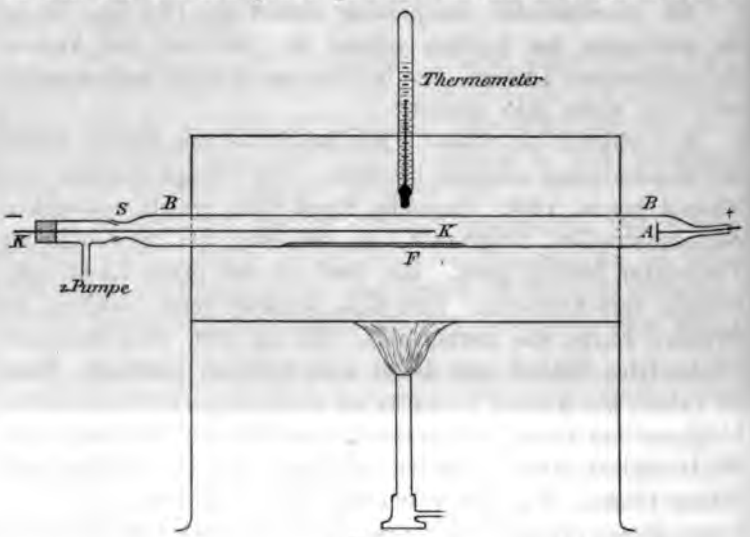


Fig. 1.

längerer Draht KK mit Siegellack befestigt; das seitliche Ansatzstück führte zur Pumpe. Die zu untersuchende Substanz F wurde unter dem Draht KK auf dem Boden des Rohres ausgebreitet, A unter Einschaltung einer Funkenstrecke mit dem positiven, K mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden.

Von dem Draht KK gehen nach allen Seiten Kathodenstrahlen aus, welche die zu untersuchenden Substanzen zum lebhaften Leuchten brachten.

Erhitzt wurde das Rohr in einem Luftbade, welches aus einem an beiden Seiten mit Oeffnungen versehenen Blechkasten bestand. In dem Deckel des Blechkastens befand sich

zur Beobachtung der Substanzen ein länglicher, mit Glimmer bedeckter Spalt.

Die Hauptergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt.

Sidot'sche Blende: ZnS zeigte bis 400° kaum ein Nachlassen der Luminescenzhelligkeit; die Farbe wurde vielleicht etwas gelber und weniger gelbgrün, als in der Kälte. Dagegen hörte bei ca. 200° das Nachleuchten auf.

Balmain'sche Leuchtfarbe luminescirt blau und zeigt bis gegen 250° Nachleuchten, von 250° an wird die Farbe immer weisser und weisser, sodass es schwer ist zu entscheiden, ob die Substanz luminescirt oder die Farbe nur von diffus reflectirtem Licht herrührt.

$CaSO_4 + x\,MnSO_4$. Die grüne Farbe wurde bei Steigerung der Temperatur immer intensiver. Bei ca. 300° hörte das Nachleuchten auf. Trotzdem die Substanz bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde, trat kein Nachlassen der Luminescenz auf.

$CdSO_4$ (geglüht). Bis 400° war kein Nachlassen der prachtvollen gelben Luminescenzfarbe zu beobachten, vielleicht wurde die Farbe etwas grünlich. Das Nachleuchten hörte bei gegen ca. 200° auf.

$ZnSO_4 + 1\%\,MnSO_4$. Die intensiv rothe Luminescenz wurde beim starken Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder roth. Das Nachleuchten bleibt bis gegen 200° bestehen.

Glas (gewöhnliches pulverisirt) unter den hier verwendeten *starken* Kathodenstrahlen leuchtete bis 300° noch sehr hell; das Nachleuchten hörte bei ca. 200° auf.

$MgSO_4 + 1\%\,MnSO_4$ leuchtet bis gegen 180° nach, die rothe Luminiscenzfarbe wird bei höherer Temperatur etwas gelber. Das Leuchten war, trotzdem die Substanz mit direct unter das Rohr gestellter Flamme stark erhitzt wurde, kaum zum Verschwinden zu bringen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor:

1. *die Luminescenz bleibt selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen erhalten,*

2. *das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen,*

3. *die Farbe ändert sich meist so, dass zu den bei den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Tem-*

peraturen brechbarere hinzutreten, vgl. $MgSO_4 + x\,MnSO_4$, $ZnSO_4 + x\,MnSO_4$ (vgl. unten, Versuche bei niederen Temperaturen).

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen der Chemilumineszenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Wellenlängen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers; auch bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach dem Violett.

6. Versuche bei niederen Temperaturen (ca. $-80°$).

Zum Studium der Luminescenz bei sehr niedrigen Temperaturen diente der folgende Apparat, der im Princip dem in der vorigen Abhandlung p. 608 beschriebenen entspricht. In ein 20 cm langes und 2 cm weites Glasrohr RR, das an seinem einen Ende zugeschmolzen, an seinem anderen Ende durch den eingeschliffenen und durchbohrten Glasstöpsel S verschlossen war, wurde ein in 8 Abtheilungen getheilter Messingkasten L geschoben. In den letzteren befanden sich die zu untersuchenden Stoffe. An den Stöpsel war ein Glasrohr mit einem T-Stück angeschmolzen, welches zur Luftpumpe und zu einem zweiten ähnlichen Glasrohr führte, in welchem sich dieselben Substanzen befanden. Das ganze Rohr R wurde durch einen Kork in einem kleinen Messingkasten PP befestigt, in den ein Gemenge von flüssiger Kohlensäure und Aether gebracht wurde [1]). Die Erregung der Substanzen durch Kathodenstrahlen geschah in genau der gleichen Weise wie bei unserem ursprünglichen Apparat [2]) durch einen Kupferdraht, der sich an einem isolirenden Griff auf einem isolirten mit einer Klemmschraube versehenen Metallstab verschieben liess. Die Anode bildete ein mit einer Platte versehener Metallstab AA im Innern des Rohres.

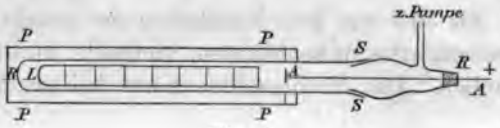


Fig. 2.

1) Während bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur die electrischen Entladungen den Aether leicht entzünden, ist dies bei $-80°$ nur sehr selten der Fall; die etwa entstehende Flamme konnte stets leicht erstickt werden.

2) Wied. Ann. **54.** p. 609. 1895.

Sobald die in das Glasrohr gebrachten Substanzen die Temperatur von ca. — 80° angenommen hatten, wurden die Präparate in beiden Röhren gleichzeitig erregt.

Zur Prüfung auf Thermoluminescenz wurde das Glasrohr aus dem Gemenge von flüssiger Kohlensäure und Aether herausgenommen, sodass seine Temperatur langsam bis zu der der Umgebung anstieg. Da dies gewöhnlich nicht ausreichte, um eine starke Thermoluminescenz hervorzurufen, so wurde der Messingkasten *L* mit den Substanzen über einem Bunsenbrenner gelinde erwärmt.

Ueber die wesentlichsten Resultate gibt die nachfolgende Tabelle (p. 222) Auskunft.

Aus den Versuchen bei hohen und tiefen Temperaturen ergiebt sich: *Bei niederen Temperaturen ist die Luminescenzintensität grösser.*

In Bezug auf die Luminescenz*farbe* lassen sich dagegen durchgreifende Regelmässigkeiten nicht aufstellen. Die Regel, welche wir aus dem Verhalten des Körpers zwischen 0° und 500° abgeleitet hatten, dass die Farbe sich meist so ändert, dass zu vorhandenen Strahlen noch brechbarere hinzutreten, hat jedenfalls nur beschränkte Gültigkeit. Sie versagt z. B. bei der Balmain'schen Leuchtfarbe und Sidot'schen Blende, die bei −80° dunkelblau, bez. grün, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weiss sind. In diesen Fällen ist bei niedrigen Temperaturen das Luminescenzlicht mehr nach dem violetten Ende des Spectrums verschoben. Die Regel versagt, wie zu erwarten war, auch dort, wo eine chemische Zersetzung der Präparate eintritt. Chlorblei leuchtet z. B. bei −80° bläulich, bei +20° mehr grünlich, während Bromblei bei −80° gelblich weiss, bei +20° mehr grünlich erscheint.

In Bezug auf das Nachleuchten lässt sich dagegen der Satz aufstellen: *Sämmtliche Präparate leuchten in der Kälte länger nach als bei gewöhnlicher Temperatur.*

Dies Ergebniss stimmt mit dem bei höheren Temperaturen gefundenen überein (p. 219); auch dort war das Nachleuchten um so kürzer, je höher die Temperatur war.

Das $CaCl_2 + x\,MnCl_2$ bildet scheinbar eine Ausnahme von dieser Regel. Das Manganchlorid zerfällt aber sehr leicht und verwandelt sich schon beim Eindampfen, wir haben es daher hier nicht mit einer einheitlichen Substanz zu thun.

	K. L.	Nachleuchten	Th. L.	K. L.	Nl.	Th. L.
Quecksilberchlorür $HgCl$	rothorange	—	etwas	gelborange	—	etwas
Quecksilberbromür $HgBr$	roth	—	„	„	—	„
Quecksilbersulfat $HgSO_4$	grünlich	—	—	—	—	—
Chlorblei $PbCl_2$	bläulich weiss	—	etwas	grünlich weiss	—	etwas
Bromblei $PbBr_2$	gelblich weiss	—	—	grünlich	—	—
Bleisulfat $PbSO_4$	blau	—	ja	blau	—	ja
Jodkupfer Cu_2J_2	prachtvoll purpur	—	„	„	—	„
Silberchlorid $AgCl$	hell grün	—	—	grün	—	—
Cadmiumsulfat $CdSO_4$	weiss	lange, gelb	intensiv	grüngelb	lange gelb	intensiv
Urannitrat $Ur(NO_3)_2$	grün	—	—	grün	—	—
Chininbihydrochlorid-carbamidat[2]	dunkelblau	—	—	dunkelblau	—	—
Chininbisulfat	„	—	—	„	—	—
Acetoxim[3]	—	—	—	—	—	—
Anthracen	grün	—	—	grün	—	—
Reten	mehr röthlich blau	sehr schwach röthlich	—	dunkelblau	schwach	—
Natronglas	grünlich gelb, weisser als bei gew. Temp.	lange	intensiv	hellgrün	lange	intensiv
$CaSO_4 + x MnSO_4$ (geglüht)	intensiv grün	länger als bei gew. Temp.	„	prachtvoll grün, etw. weisslicher als bei niederen Temp.	„	„
10 g $CaSO_4$ + 0,04 g $MnSO_4$ + 1 g $ZnSO_4$ (geglüht)	„	viel länger als bei gewöhnl. Temp.	„	inteniv grün, etwas weisslich	„	intensiv grün
$CaCl_2 + MnCl_2$ (etwas zersetzt beim Eintrocknen	rothgelb	kürzer als bei gewöhnl. Temp.	ja	gelb	„	ja
$CaCO_3 + x MnCO_3$	viel röther als bei gewöhnlicher Temp.	stark	deutlich roth	mehr orange	stark	deutlich roth
$Na_2SO_4 + 1\%\ MnSO_4$	röthlich orange	—	—	gelb	—	—
$MgSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	purpurroth	länger als bei gew. Temp.	roth	bläulich roth	lange	roth
$ZnSO_4 + 1\%\ MnSO_4$	„	„ „ „ „ „	„	„ „	„	„
Balmain'sche Leuchtfarbe	violett bläulich	sehr lange	intensiv	weiss	„	intensiv
Sidot'sche Blende ZnS	hellgrün	sehr lange gelb	int. gelb	„	gelb	int. gelb

1) Bei einzelnen Körpern weichen die hier angegebenen Luminescenz-Nachleuchtfarben etc. etwas von den in Tab. II mitgetheilten ab, z. B. beim Quecksilbersulfat (grünlich und gelb). Es rührt dies daher, dass wir zwei verschiedene Präparate angewandt haben. — 2) Im Phosphoroskop deutliches Nachleuchten. — 3) Fluorescirt nach Dewar prachtvoll bei $-180°$ (Beibl. 19. p. 886. 1895).

7. **Temperaturen, bis zu denen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben.**

Um ein, wenn auch nur angenähertes Urtheil über die Beständigkeit der durch die Kathodenstrahlen in unseren Substanzen erzeugten Modificationen zu gewinnen, wurden einige derselben nach der Bestrahlung $^1/_2$—1 Stunde auf eine erhöhte Temperatur t gebracht und dann auf Thermoluminescenz (Th) untersucht. Die Resultate der Versuche gibt folgende Zusammenstellung:

$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	$t = 50°$ Th. hell	$t = 120°$ Th. vernichtet
$CdSO_4$	$t = 120°$ Th. sehr hell	$t = 190°$ Th. sehr schwach
$MgSO_4 + x\,MnSO_4$	$t = 100°$ Th. hell	$t = 200°$ Th. spurenweise
$Na_2SO_4 + x\,MnSO_4$	$t = 100°$ Th. sehr hell	$t = 190°$ Th. schwach
Phosphorit (natürlicher)	$t = 100°$ Th. sehr hell	$t = 190°$ Th. sehr hell.

Die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen entstandenen neuen Anordnungen der Molecüle, die beim Erhitzen die Thermoluminescenz bedingen, sind also zum Theil recht stabile.

Wurde der Phosphorit nach starkem Erhitzen durch die Entladungsstrahlen (vom Funken vgl. p. 224) erregt, so thermoluminescirte er nach dem Erhitzen auf 100° hell, nach dem auf 200° nur spurenweise. Diese Versuche am Phosphorit und ähnliche am Flussspath zeigen, dass die Bildung derselben in der Natur nicht bei niederen Temperaturen, etwa unter 100°, stattgefunden haben muss.

8. **Wirkung infrarother Strahlen auf die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen etc. entstandenen Substanzen.**

Durch theoretische Betrachtungen veranlasst haben wir untersucht, ob die durch Kathoden-, Licht- oder Entladungsstrahlen so modificirten Substanzen, dass sie thermolumini-sciren, diese Eigenschaft unter dem Einfluss infrarother Strahlen verlieren.

Die Auslöschung des Phosphorescenzlichtes durch infrarothe Strahlen ist für Sidot'sche Blende, die Sulfide etc. der Erdalkalimetalle bekannt; davon, dass die ihnen eigene Thermoluminescenz verschwindet, haben wir uns erneut durch Versuche überzeugt.

Schon bei diesen durch das Licht immerhin nur schwach erregbaren Substanzen, bei denen nur eine Umwandlung zu relativ wenig stabilen Körpern stattfindet, bedarf es ziemlich

langer Zeit, bis Sonnenstrahlen, die nicht durch eine Linse auf sie concentrirt sind, die Lichtemission vernichtet haben. Bei den von uns untersuchten Substanzen mit sehr stabilen Umwandlungsprodukten wäre eine Wirkung des Infraroth erst nach tagelanger Einwirkung merkbar gewesen.

Die *Entladungsstrahlen*, eigenthümliche Bewegungen, die von electrischen Entladungen, Funken etc., ausgesandt werden (vgl. p. 236), besitzen eine den *Kathodenstrahlen* analoge Wirkung auf unsere Substanzen; sie ist aber viel schwächer und lässt sich in beliebiger Weise abstufen, durch die Zeit der Einwirkung, die Art des Funkens (mit und ohne Flasche), die Grösse der Funkenstrecke, den Abstand des Funkens von der Substanz u. a. m.

Zur Erregung wurden die Substanzen auf (1 mm) dicken, 5×5 cm^2 grossen Kupferplatten ausgebreitet und der Bestrahlung durch den Funken ausgesetzt. Zur Beobachtung auf die Thermoluminescenz wurden diese kleinen Kupferplatten auf eine durch untergesetzte Brenner stark erhitzte 5 mm dicke, 15×15 cm^2 grosse Kupferplatte geschoben; dann nahm die ganze Substanz fast gleichzeitig die hohe Temperatur an und leuchtete nach gleichmässiger Erregung auch auf ihrer ganzen Oberfläche gleichmässig hell.

Die Untersuchung von $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ ergab zunächst, dass eine auch nur wenige Minuten anhaltende Belichtung mit *Sonnenlicht* die Fähigkeit zu thermolumineszieren vernichtete. Der Nachweis, dass sicher *nicht* die *Wärmewirkung* der Sonnenstrahlen hier wirkte, wurde durch folgende Versuche erbracht:

Auf die Substanz wurde ein rhombisches, glänzendes und ein rechteckiges, geschwärztes, ganz dünnes Kupferblech fest aufgelegt. Nach der Bestrahlung durch die Sonne hoben sich beim Erhitzen an den beiden bedeckt gewesenen Stellen gleich helle Figuren von dem fast schwarzen Hintergrunde ab. Die Erwärmung war unter dem geschwärzten Metallblech viel höher als unter dem nicht geschwärzten, trotzdem war kein Unterschied in der von ihnen ausgeübten Schutzwirkung zu erkennen.

Dieselben Resultate, wie mit Sonnenlicht, ergaben sich mit *electrischem Licht*, das durch dicke Glaslinsen parallel gemacht und durch einen Spiegel auf die Substanz geworfen wurde.

Den schlagendsten Beweis dafür, dass die Gesammt-

erwärmung im vorliegenden Falle keine Rolle spielt, liefert die Thatsache, dass man die Substanz nach der Erregung längere Zeit auf 60° erhitzen kann, ohne dass sie die Fähigkeit zu thermoluminesciren verliert (vgl. u. a. p. 223). In unserem und in allen analogen Fällen wird also nicht durch die infolge der Absorption eintretende *Erwärmung* des Körpers die Umlagerung des thermoluminescirenden Körpers hervorgerufen, sondern durch die in den einzelnen absorbirenden Molecülen bei der Absorption entstehenden *intramolecularen Bewegungen.*

Eine Reihe von Substanzen wurde in dieser Weise auf den Einfluss der auslöschenden bez. umwandelnden Strahlen des electrischen Lichtes untersucht. Während der Belichtung der erregten Substanzen mit letzterem wurde auf dieselben ein dünner Metallstreifen gelegt und untersucht, ob sich beim Erhitzen an der ihm entsprechenden Stelle ein heller Streif auf dunklem Hintergrund abhob.

$CaSO_4 + x MnSO_4$. Die Auslöschung an den nicht bedeckten Stellen ist sehr deutlich, sei es, dass das auslöschende electrische Licht direct die Substanz trifft, sei es, dass es durch eine Alaunplatte oder einen mit Kupfervitriollösung gefüllten Trog gegangen ist. Die auslöschenden Strahlen sind demnach entweder sichtbare oder diesen sehr nahe gelegene infrarothe.

$CdSO_4$. Die Auslöschung ist sehr deutlich.

$ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$. Die Auslöschung ist sehr deutlich.

$MgSO_4 + 1\% MnSO_4$. „ „ „ „ „

$Na_2SO_4 + 1\% MnSO_4$. „ „ „ „ „

$CaCO_3 + MnCO_3$. Die Auslöschung ist nicht sehr deutlich.

Bei natürlichem Phosphorit und Flussspath konnte bisher eine Auslöschung nicht mit Sicherheit constatirt werden.

Eine genaue Durchforschung dieser Erscheinungen, vor allem die Ermittelung der Wellenlänge derjenigen Strahlen, welche bei den einzelnen Substanzen die Auslöschung bewirken, muss besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zur Erklärung der Auslöschung bei diesen Substanzen lassen sich dieselben Betrachtungen anwenden, wie bei dem analogen Vorgang bei dem Calciumsulfid etc.[1]): unter dem Einfluss der erregenden Strahlen entstehen aus dem ursprüng-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 222 1889.

lichen Körper *A* andere Körper *B* mit Absorptionsbanden, die von denen des ursprünglichen Körpers abweichen und im Infraroth liegen; Strahlen, welche den Absorptionsbanden im Körper *B* entsprechen, bedingen die Rückverwandlung von *B* in die ursprüngliche Substanz, ihre Absorption wirkt genau wie eine Erwärmung.

Bei Einwirkung der erregenden Strahlen treten photochemische Wirkungen einer Art auf, bei derjenigen der auslöschenden solche einer anderen Art, welche in vielen Fällen die ersten Wirkungen aufheben.

9. Versuche mit verschiedenen Gasen.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass die sich in verschiedenen Gasen entwickelnden Kathodenstrahlen die Körper in verschiedener Weise erregten, so wurde die Luminescenz von Strontiumsulfat, Calciumsulfat, Anthrachinon, Chininbihydrochlorid, $ZnSO_4 + x\,MnSO_4$, Aluminiumoxyd + x Manganoxyd, $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ und Eosin untersucht, während das Rohr nacheinander mit Luft, Leuchtgas, Kohlensäure und Wasserstoff gefüllt war. Die Helligkeit und Farbe des Leuchtens war in allen Fällen im wesentlichen die gleiche, *ein Einfluss des Gases war also nicht vorhanden.*

10. Einfluss von Zusätzen auf die Luminescenz.

Zusätze können entweder die Luminescenz steigern oder vernichten.

1. Beispiele dafür, dass die Luminescenz *reiner* Körper durch Zusätze gesteigert oder erst hervorgerufen wird, haben wir im obigen bei der Besprechung der festen Lösungen in grosser Zahl kennen gelernt.

2. Darauf, dass auch der Fall eintreten könne, dass Zusätze zu reinen Körpern das Leuchten derselben entweder *schwächen* oder sogar ganz *vernichten*, schien uns die Beobachtung hinzuweisen, dass manche Körper um so schöner leuchteten, je vollkommener sie gereinigt waren.

Diese Annahme hat sich bestätigt. Ein besonders charakteristisches Beispiel ist das folgende:

Tabelle XI.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
$ZnSO_4$	weiss	weiss	weiss
$ZnSO_4 + 1\% CuSO_4$	nichts	nichts	nichts
$ZnSO_4 + 1\% FeSO_4$	„	„	„
$ZnSO_4 + 1\% NiSO_4$	„	„	„

Aber nicht nur bei reinen Körpern, sondern auch bei festen Lösungen erhöhen oder vernichten Zusätze je nach ihrer Natur die Luminescenz.

3. Eine *Erhöhung* der Luminescenz trat ein bei der *festen Lösung* von Calciumsulfat mit Mangansulfat nach Zusatz von Zinksulfat.

Tabelle XII.

Substanz	Luminescenz
10 g $CaSO_4$ + 0,01 g $MnSO_4$ + 0,25 g $ZnSO_4$	intensiv grün
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 0,5 „ $ZnSO_4$	mehr weisslich grün, intensiver
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 1 „ $ZnSO_4$	
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 1,5 „ $ZnSO_4$	
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 2,5 „ $ZnSO_4$	

Das intensive Grün der Lösung $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ wird durch den Zusatz von Zinksulfat weisser und bekommt dadurch ein noch schöneres Ansehen, sodass sich diese Präparate als besonders geeignet für Vorlesungszwecke empfehlen. Die Substanzen werden am einfachsten durch Hinzufügung einer Lösung von Mangansulfat und Zinksulfat zu gebranntem, käuflichem Gyps erhalten. Da die Farbennuancen sich ein klein wenig ändern, wenn der käufliche Gyps Verunreinigungen einschliesst — was wohl immer der Fall ist — so empfiehlt es sich, einige Präparate mit veränderlichem Gehalt an Zinksulfat und Mangansulfat darzustellen und das schönst luminescirende auszuwählen.

Die grüne Färbung der festen Lösung von $CaSO_4 + x\,MnSO_4$ ist so intensiv, dass sie selbst bei grossem Ueberschuss von Zinksulfat zu Tage tritt, das für sich allein mit $MnSO_4$ roth leuchtet, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XIII.

Substanz	Luminescenz	Nl.	Th. L.
10 g $ZnSO_4$ + 0,03 g $MnSO_4$ + 1 g $CaSO_4$	weiss, an einzelnen Stellen etwas grün und roth.	ziemlich stark und lange	intensiv grün, darauf, als das Grün erlosch, intensiv roth
10 „ $ZnSO_4$ + 0,03 g $MnSO_4$ + 2 „ $CaSO_4$	schwach grün.		
10 „ $ZnSO_4$ + 0,03 g $MnSO_4$ + 3 „ $CaSO_4$	grün, an einzelnen Stellen roth.		

Bei der Thermoluminescenz erlischt also das Grün sehr viel rascher als das Roth.

Wie schon aus der verschiedenen Luminescenzfärbung hervorgeht, sind die in der letzten Tabelle angeführten Präparate nicht ganz homogen. Es rührt dies daher, dass der Gyps sich mit Mangansulfat und Zinksulfat sättigt und darauf sich am Boden des Gefässes abscheidet. Beim Eindampfen krystallisirt erst bedeutend später das $ZnSO_4 + x\,MnSO_4$ aus. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Schwefelsäure und starkes Glühen haben wir versucht, die Substanzen möglichst homogen zu machen; es ist uns dies aber nicht vollkommen gelungen.

4. Als Beispiele dafür, dass durch Zusätze zu festen Lösungen die Luminescenzhelligkeit *vermindert* bez. *vernichtet* werden kann, führen wir die folgenden an:

Tabelle XIV.

Substanz	Temp.	Luminescenz	Nl.	Th. L.
10 $ZnSO_4$ + 0,1 g $MnSO_4$	200°	prachtvollroth	etwas	roth
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,25 g $NiSO_4$	200	etwas roth	—	schwach
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,25 „ $NiSO_4$	Rgl.	roth	etwas	etwas
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,50 „ $NiSO_4$	200	schwach roth	—	schwach
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,50 „ $NiSO_4$	Rgl.	etwas roth	—	„
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,75 „ $NiSO_4$	200	s. schwach roth	—	kaum
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,75 „ $NiSO_4$	Rgl.	etwas heller	—	„
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,1 „ $NiSO_4$	200	kaum noch wahrnehmbar	—	—
10 $ZnSO_4$ + 0,1 „ $MnSO_4$ + 0,1 „ $NiSO_4$	Rgl.	etwas heller	—	—

Die Präparate mit grösserem Nickelgehalt leuchteten überhaupt nicht mehr. Die Intensität der Luminescenz nimmt also mit steigendem Nickelgehalt ab.

Tabelle XV.

Substanz	Luminescenz	Th. L.
10 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$ + 0,5 g $CuSO_4$	Spur roth	Spur
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 1 „ $CuSO_4$	Fluorescenz und Thermoluminescenz vollständig vernichtet	
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 3 „ $CuSO_4$		
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 4 „ $CuSO_4$		
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 5 „ $CuSO_4$		

Kupfersulfat wirkt wie Nickelsulfat auslöschend.

11. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten von reinen Körpern.

Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluss auf die Luminescenzfarbe, dagegen *vermögen* sie *das Nachleuchten* fast ganz zu *vernichten* oder mindestens stark *herabzusetzen.* Ein gutes Beispiel hierfür ist Cadmiumsulfat mit verschiedenen Zusätzen.

Tabelle XVI.

Substanz	Luminescenz	Nl.	Th. L.
$CdSO_4$	intensiv gelb	sehr lange	intensiv gelb
$CdSO_4$ + 1% $NiSO_4$	gelb	kurz	gelb
$CdSO_4$ + 1% $CoSO_4$	„	„	„
$CdSO_4$ + 1% $FeSO_4$	„	„	„
$CdSO_4$ + 1% $ZnSO_4$	„	„	„

12. Einfluss der Zusätze auf das Nachleuchten und Thermoluminescenz von festen Lösungen.

Bei festen Lösungen mit zwei Zusätzen, welche beide zu einer Luminescenz Veranlassung geben, können sowohl für das Nachleuchten als auch für die Thermoluminescenz ziemlich complicirte Verhältnisse eintreten.

Sind die durch die Zusätze, wenn sie einzeln in die Lösung eingebettet sind, hervorgerufenen Luminescenzfarben sehr verschieden, klingen sie auch verschieden schnell ab, so tritt im Laufe der Zeit ein Farbenwechsel ein. Besonders schön ist dies häufig beim Erwärmen, also bei der Thermoluminescenz, zu beobachten, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XVII.

Substanz	Fluoresc.	Nl.	Th. L.	Th. L.
10 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$ + 1 g Na_2SO_4	rothgelb	rothgelb	nach der Belichtung erst roth, bei stärkerem Erhitzen gelb	nach 8 Tagen gelb
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 2 „ Na_2SO_4	„	„	nach der Belichtung erst roth, bei stärkerem Erhitzen gelb.	nach 8 Tagen gelb
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 4 „ Na_2SO_4	gelb	gelb	schwach roth dann gelb.	„
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 6 „ Na_2SO_4	„	„	gelb.	„
5 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 10 „ Na_2SO_4	„	„	„	„

13. Untersuchung des Luminescenzspectrums.

Bekanntlich besteht das Fluorescenzspektrum von flüssigen Lösungen aus continuirlichen, an verschiedenen Stellen des Spectrums gelegenen Banden. Aehnlich scheinen sich nach Lecoq de Boisbaudran auch einzelne feste Lösungen zu verhalten. Auch bei den von uns untersuchten festen Lösungen erstreckt sich das Luminescenzlicht stets auf mehr oder weniger grosse Theile des Spectrums.

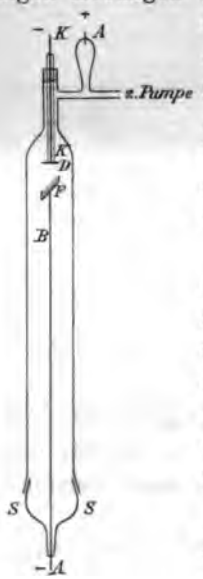


Fig. 3.

Um bei den Beobachtungen nicht durch das Luft- und Quecksilberspectrum gestört zu werden, bei dessen Vorhandensein es in einzelnen Fällen den Anschein gewinnt, als ob das Luminescenzlicht einzelne helle Maxima und dunkele Minima im Spectrum besitzt, haben wir dem Apparat die folgende Gestalt gegeben (Fig. 3).

In das 40 cm lange und 2,2 cm weite Rohr war oben die Kathode K, deren Draht sich in einem Glasrohr befand, eingekittet; dieselbe endigte in eine Platte D. Von dem oberen Theil des Rohrs führte ein T-Stück zur positiven Electrode A. Gegenüber der Platte D befand sich ein auf einem langen Metallstab CB angebrachtes, schräg gestelltes Metallkästchen,

in das die zu untersuchende Substanz in Form einer Pastille gebracht wurde. Wurde weit ausgepumpt, so entwickelten sich an *D* Kathodenstrahlen, welche die Substanz zum Leuchten brachten. Das Luminescenzlicht fiel auf den Spalt eines Spectralapparates und konnte so leicht beobachtet werden. Da der Abstand zwischen dem Kästchen *A* und der Glaswandung des Rohrs sehr gering war, so wurde man nicht durch die Quecksilber- und Luftlinien gestört. Um das grüne Phosphorescenzlicht des Glases fortzuschaffen, wurde in das Rohr in der Höhe der Kathode ein Glimmercylinder eingeschoben.

Im nachfolgenden sind die wesentlichsten Ergebnisse zusammengestellt; die intensivste Farbe des Fluorescenzspestrums ist stets cursiv gesetzt.

Tabelle XVIII.

$MgSO_4$ + 1% $MnSO_4$	*rothes* Band mit etwas gelb.
$ZnSO_4$ + 1% $MnSO_4$	*rothes* Band.
Na_2SO_4 + 1% $MnSO_4$	roth, *gelb*, grün, etwas blau.
$Ca_3(PO_4)_2$ + *x* Mn	roth, *gelb*, grün.
$CaCO_3$ + *x* Mn	roth, *gelb*, grün.
$CaSO_4$ + *x* $MnSO_4$	ungeglüht wenig roth, Spur gelb, viel *grün*, etwas blau.
$CaSO_4$ + *x* $MnSO_4$	gegl. viel mehr roth, gelb, *grün*, indigoblau.
10 $CaSO_4$ + 0,4 $MnSO_4$ + 2 $ZnSO_4$	wie vorhin, grün etwas hervortretend.
$CdSO_4$	geglüht roth, *gelb-grün*, Spur blau.

Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist also continuirlich.

Wir haben geglaubt, von der Messung der Wellenlängen des Luminescenzlichts absehen zu können, da dieselben je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens der Substanz sich ändern, also ohne weiteres Regelmässigkeiten nicht hervortreten können.

4. Zeitdauern, während deren die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben.

Eine Reihe der am schönsten thermoluminescirenden Substanzen wurde erneut von Zeit zu Zeit auf ihre Thermoluminescenz untersucht, nachdem sie einmal durch Kathodenstrahlen erregt worden waren.

Die Substanzen waren dieselben, die wir schon in unserer

ersten Abhandlung[1]) untersucht haben, nämlich: gewöhnliches Glas, $CaCO_3 + x MnCO_3$, geglühtes und ungeglühtes $CaSO_4 + x MnSO_4$, $MgSO_4 + 1\% CdSO_4$, $ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$, $Al_2O_3 + x Mn_2O_3$, $Na_2SO_4 + 1\% MnSO_4$.

Von den obigen Substanzen thermoluminescirten noch nach sechs Monaten $CaSO_4 + x MnSO_4$, $Al_2O_3 + x Mn_2O_3$ (sehr schwach), Glas und $CaCO_3 + x MnCO_3$. — $ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$ hatte nach einer Woche seine Thermoluminescenz verloren. Selbst bei den luminescirenden Körpern war das Leuchten bedeutend schwächer, als unmittelbar nach der Bestrahlung. Es findet also bei diesen Körpern eine allmähliche Rückverwandlung statt.

B. Photoluminescenz.

I. Versuche über die Phosphorescenz von reinen Körpern und festen Lösungen im Sonnenlicht.

Ausser der Kathodoluminescenz haben wir noch die Photophosphorescenz einiger der früher aufgeführten Substanzen untersucht. Dazu wurden die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen durch eine Linse concentrirt und in das früher[2]) beschriebene Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Theil sehr undurchsichtig waren, so musste das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht werden; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroskops für seitliche Beobachtung verwendet.

Das Hauptergebniss, welches wir gefunden haben, ist folgendes: *Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescirende Körper leuchten auch unter dem Einfluss des Sonnenlichtes hell, doch nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodoluminescenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht.*

Einige Beispiele mögen dies erläutern.

---

1) l. c. p. 625.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 453 unten. 1888.

Tabelle XIX.

Einfache Körper.

	Kathodoluminescenz	Sonnenlicht
Chlornatrium	weisslich	—
Bromnatrium	—	—
Jodnatrium	weiss	—
Bariumsulfat	violett	—
Calciumsulfat	röthlich	—
Cadmiumjodid	blendend weiss	röthlich
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	gelb
Bleibromid	gelb	schwach gelb
Bleijodid	prachtvoll grün	—
Bleisulfat	violett	—
Bleichlorid	weissbläulich	schwach
Chininhydrochlorid	blau	dunkel blau
Chininbihydrochlorid	blau	schwach blau
Chininsulfat	blau	weisslich blau
Chininbisulfat	intensiv blau	hell blau
Anthracen	grün	grünlich
Anthrachinon	grüngelb	gelbgrün
Reten	blauviolett	blauviolett
Naphtalin	weiss	—

Im Besonderen wäre noch zu bemerken:

a) Anthrachinon leuchtet sehr lange nach, man kann dies beobachten, wenn man die Substanz den Sonnenstrahlen aussetzt und dann in ein dunkles Zimmer bringt.

b) Chininsalze mit dem zweiwerthigen Chininion leuchten heller als diejenigen mit dem einwerthigen; dies ist besonders bei den Sulfaten sehr deutlich.

Tabelle XX.

Feste Lösungen (Photophosphorescenz).

$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	schön grün.
$MgSO_4 + 1\,\%\ MnSO_4$	schön roth.
$ZnSO_4 + 1\,\%\ MnSO_4$	schön roth.
$Na_2SO_4 + 1\,\%\ MnSO_2$	rothbraun.
$CdSO_4 + 1\,\%\ MnSO_4$	gelb.
$CaFl_2 + x\,MnFl_2$	grün.
$ZnSO_4 + 1\,\%\ CdSO_4$	—
$Al_2(SO_4)_3 + 1\,\%\ MnSO_4$	roth.
$Al_2O_3 + 2\,\%\ Mn_2O_3$ Rgl.	roth und grün.
$Al_2O_3 + 0{,}01\,\%\ Cr_2O_3$ Rgl.	roth.
$Al_2O_3 + 0{,}01\,\%\ CuO$ Rgl.	weisslich grün.
$Al_2O_3 + 0{,}1\,\%\ Fe_2O_3$	weiss.

$ZnSO_4$ [1]	röthlich.	$ZnSO_4$ + 1 % $FeSO_4$	Nichts
$ZnSO_4$ + 1 % $CuSO_4$	Nichts	$ZnSO_4$ + 1 % $NiSO_4$	Nichts

10 g $CaSO_4$ + 0,01 g $MnSO_4$ + 0,25 g $ZnSO_4$	grün.
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 0,5 „ $ZnSO_4$	
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 1 „ $ZnSO_4$	
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 1,5 „ $ZnSO_4$	
10 „ $CaSO_4$ + 0,01 „ $MnSO_4$ + 2,5 „ $ZnSO_4$	
10 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$ + 1 g Na_2SO_4	rothgelb.
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 2 „ Na_2SO_4	„
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 4 „ Na_2SO_4	gelb.
10 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 6 „ Na_2SO_4	„
5 „ $ZnSO_4$ + 0,5 „ $MnSO_4$ + 10 „ Na_2SO_4	„

Die Photophosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodoluminescenz.

Wie letztere, so wird auch die Phosphorescenz durch kleine Zusätze gewisser Substanzen vernichtet.

Die festen Lösungen leuchteten alle ziemlich kurze Zeit, kaum 1 Secunde, nach. Setzte man sie der Sonne aus und brachte sie schnell in das dunkle Zimmer, so waren sie sämmtlich erloschen.

Eigenthümlich ist das Verhalten der festen Lösungen von *Zinksulfat* mit Gemischen von *Mangan- und Natriumsulfat.* Unter den Kathodenstrahlen leuchten sie roth bez. rothgelb, sie thermoluminesciren roth und bei stärkerer Erhitzung gelb. Unter dem Sonnenlicht leuchten sie roth bis rothgelb, zeigen aber keine Thermoluminescenz. Unter den Entladungsstrahlen thermoluminesciren sie intensiv weisslich grün. Spätere Versuche müssen diese ziemlich complicirten Verhältnisse aufklären.

Eine Thermoluminescenz konnte bei keiner der obigen Substanzen nach der Belichtnng durch die Sonne beobachtet werden.

Dies war weder der Fall, wenn man die im Phosphoroskop hell leuchtenden Substanzen unmittelbar nach der Belichtung denselben in ein erhitztes Reagenzglas warf, noch wenn man sie längere Zeit der Sonne aussetzte und dann ebenso verfuhr; im letzteren Fall war es gleichgültig, ob die Sonnenstrahlen direct auf sie fielen oder vorher durch Tröge mit Kupfersulfatammoniak oder Alaun gegangen waren.

1) unrein.

II. **Ueber die Beziehung zwischen den absorbirten und emittirten Lichtstrahlen. Stokes'sche Regel für die Phosphorescens.**

Bekanntlich besitzen die von fluorescirenden Körpern ausgesendeten Strahlen meist eine andere Farbe und zwar meist eine Farbe von geringerer Brechbarkeit als die Strahlen, welche die Fluorescenz hervorrufen. Von dieser von Stokes aufgestellten Regel bilden, wie aus den zahlreichen Arbeiten von Lommel, Hagenbach, Stenger u. a. hervorgeht, nur einige wenige flüssige Lösungen eine Ausnahme. Man hat diese Gesetzmässigkeit bisher für die Phosphorescenz fester Körper nur in sehr geringem Umfange (Ed. Becquerel) untersucht. Wir haben die von uns im obigen eingehender behandelten Substanzen auch nach dieser Richtung bearbeitet.

Zu den Versuchen diente die p. 232 erwähnte Anordnung. Zur Herstellung von einfarbigem Licht wurden vor der Substanz als Strahlenfilter aufgestellte Tröge mit Lösungen von Krystallviolett, Kaliummonochromat, Nickelsulfat, Kaliumpermanganat, Kupferchlorid, Doppelgrün und Kupfersulfat in der von Landolt[1]) angegebenen Concentration und Zusammenstellung benutzt.

Die Hauptergebnisse unserer Versuche sind folgende:

Tabelle XXI.

Substanz	Strahlenfilter	Luminescenzfarbe
10 g Na_2SO_4 + 5 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$	—	hell gelbroth
	Krystallviolett	„ „
	Kaliumchromat	„ „
	Krystallviolett + Kaliumchromat	dunkel
$CdSO_4$ (geglüht)	—	hellgelb
	Krystallviolett	hell
	Kaliumchromat	dunkel
	Krystallviolett + Chromat	„
$ZnSO_4$ + 1% $MnSO_4$	—	purpurroth
	Krystallviolett	ziemlich hell
	Chromat	hell
	Krystallviolett + Chromat	Nichts
Na_2SO_4 + 1% $MnSO_4$	—	hellgelb
	Krystallviolett	schwach
	Chromat	„
	Krystallviolett + Chromat	Nichts
$CaSO_4 + x MnSO_4$	—	intensiv grün
	Krystallviolett	hell
	Chromat	schwach
	Krystallviolett + Chromat	Nichts

1) H. Landolt, Ber. Akad. Wiss. Berlin 1894. p. 923—935; Ber. Chem. Ges. 27. p. 2872.

Die *rothen* Strahlen, welche allein durch das Krystallviolett und Chromat hindurchgelassen werden und die ungefähr der *C*-Linie mit der Wellenlänge 665,9 $\mu\mu$ entsprechen, vermögen die *roth*, *gelb* und *grün* luminescirenden Körper *nicht* zur Lichtemission anzuregen.

Tabelle XXII.

Substanz	Strahlenfilter	Luminescenzfarbe
10 g Na_2SO_4 + 5 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$	Nickelsulfat	hell rothgelb
	Kaliumchromat	" "
	Kaliumpermanganat	" "
	Alle drei zusammen	Nichts
$CdSO_4$	Nickelsulfat	schwach gelb
	Kaliumchromat	" "
	Kaliumpermanganat	Nichts
$ZnSO_4$ + 1% $MnSO_4$	Nickelsulfat	schön roth
	Kaliumchromat	schwach
	Kaliumpermanganat	Nichts
Na_2SO_4 + 1% $MnSO_4$	Nickelsulfat	schön gelb
	Kaliumchromat	" "
	Kaliumpermanganat	" "
	Alle drei zusammen	Nichts
$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	Nickelsulfat	schwach
	Kaliumchromat	Nichts
	Kaliumpermanganat	schön grün

Gelbe Strahlen von der Wellenlänge 591,9 $\mu\mu$ (ungefähr *D*-Linie) vermögen *roth*, *gelb* und *grün* leuchtende Substanzen *nicht* zur Fluorescenz zu bringen.

Tabelle XXIII.

Substanz	Strahlenfilter	Luminescenzfarbe
10 g Na_2SO_4 + 5 g $ZnSO_4$ + 0,5 g $MnSO_4$	Kupferchlorid	schön rothgelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	" "
$CdSO_4$	Kupferchlorid	schwach gelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	Nichts
$ZnSO_4$ + 1% $MnSO_4$	Kupferchlorid	roth
	Kaliummonochromat	"
	Beide zusammen	"
Na_2SO_4 + 1% $MnSO_4$	Kupferchlorid	schön gelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	gelb
$CaSO_4 + x\,MnSO_4$	Kupferchlorid	schwach
	Kaliummonochromat	"
	Beide zusammen	Nichts

Grüne Strahlen von der Wellenlänge 533 $\mu\mu$ vermögen *roth* und *gelb* (letztere allerdings nur, wenn sie intensiv luminesciren) leuchtende Körper zum Luminesciren zu bringen, nicht aber grün fluorescirende Substanzen.

Alle oben erwähnten Körper luminescirten, nachdem Tröge mit Doppelgrün- und Kupfersulfatlösung, bez. Krystallviolett- und Kupfersulfatlösung in den Gang der Strahlen gebracht waren. Diese Strahlenfilter lassen nur *blaues* Licht von den Wellenlängen 488,5 bez. 448,2 $\mu\mu$ durch.

Dadurch, dass man diese Lösungen, welche zum Theil sehr intensiv gefärbt sind, in das Sonnenlicht bringt, wird die *Intensität* des auffallenden Lichtes sehr geschwächt. Dass dies aber in unserem Falle nur von untergeordneter Bedeutung ist und es hauptsächlich nur auf die *Wellenlänge* des auffallenden Lichtes ankommt, davon haben wir uns stets dadurch überzeugt, dass wir auch Schichten von geringerer Concentration und geringerer Dicke bis 1 mm anstatt 20 mm anwandten; die Resultate blieben im wesentlichen dieselben, wie die oben in der Tabelle angegebenen.

Fassen wir das Ergebniss dieser Versuche zusammen, so lässt sich der Satz aufstellen: *Für die Phosphorescenz fester Lösungen ist, soweit die Versuche reichen, die Stokes'sche Regel gültig.*

C. Erregung durch Entladungsstrahlen.

Sehr viele Substanzen, denen durch Erhitzen die Eigenschaft zu thermoluminesciren genommen worden ist, gewinnen dieselbe wieder, wenn man in ihrer Nähe electrische Funken überspringen lässt oder sie in ein Rohr mit verdünntem Gase bringt, durch das Entladungen gehen. Mannigfache Versuche haben dem einen von uns gezeigt, dass die Wirkung des Funkens etc. in vielen Fällen nicht von dem in ihm enthaltenen violetten oder ultravioletten Licht herrührt (die wirkenden Strahlen wurden von Flusspath absorbirt), sondern von besonderen Strahlen, die er, um ihre Natur zunächst *unbestimmt* zu lassen „*Entladungsstrahlen*" genannt [1]) hat. Sie sind wahr-

1) Eine kurze Mittheilung über einen Theil der bisher erhaltenen Resultate ist in der Zeitschrift für Electrochemie 2. p. 159. 1895 veröffentlicht; eine ausführliche Darstellung derselben erscheint demnächst in den Annalen.

scheinlich wenigstens theilweise den Kathodenstrahlen nahe verwandt; das Auftreten von solchen ist auch wahrscheinlich, da in dem Funken und wohl auch in der positiven Lichtsäule in einem Entladungrohr schnelle Potentialschwankungen auftreten.

Hier wollen wir nur die Hauptresultate der Erregung von Substanzen zur Luminescenz durch den Funken anführen.

Die untersuchten Substanzen wurden, wie oben angegeben, auf dünnen Kupferplatten ausgebreitet und der Wirkung der ein und mehrere Centimeter entfernten Funken ausgesetzt. Dann wurden die Kupferplatten auf eine dicke durch einen Brenner stark erhitzte Platte geschoben, und die Thermoluminescenz beobachtet. Um zu untersuchen, ob verschiedene Umstände, wie die Zeitdauer der Bestrahlung, die Stärke der Funken etc. auf die Thermoluminescenz von Einfluss sind, wurde erst die eine Hälfte der Oberfläche der Substanz und dann die andere mit einem Glimmerblatt bedeckt (die bedeckte war vor der Wirkung der Funken geschützt) und nach einander die beiden Hälften der Strahlung der Funken ausgesetzt unter den Umständen, deren Wirkungen verglichen werden sollten.

Es ergab sich für die untersuchten Substanzen, von denen sich besonders $CaSO_4 + xMnSO_4$ zu den Versuchen eignet:

1. Aendert man die Intensität der erregenden Strahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergrössern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so *nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu.*

2. *Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Intensität der Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum.*

3. *Innerhalb gewisser Grenzen lässt sich eine geringere Intensität durch eine längere Bestrahlung ausgleichen.*

4. *Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte erwarten sollen.*

Um mit Sicherheit ein Urtheil über das Nachleuchten zu gewinnen, wurde folgende Anordnung verwendet, die in einer Verbindung des Feddersen'schen Apparates zur Untersuchung der Entladungen von Condensatoren und des Phosphoroskops besteht.

Auf einer von einer Heissluftmaschine von Heinrici in Zwickau angetriebenen Axe ist einmal eine mit zwei Oeffnungen o_1 und o_2 versehene Scheibe von 45 cm Durchmesser befestigt, dieselbe rotirt vor einem feststehenden (in der Figur nicht gezeichneten) Schirm, der gegenüber der Funkenstrecke o ein Loch L besitzt. Auf derselben Axe ist eine 5 cm langer Metallarm angebracht, der an seinen Enden zwei Metallkugeln k_3 und k_4 trägt. Bei ihrer Rotation gehen sie zwischen zwei von einander isolirten Kugeln k_1 und k_2 vorbei. Vor der Funkenstrecke wird die zu untersuchende Substanz (sie

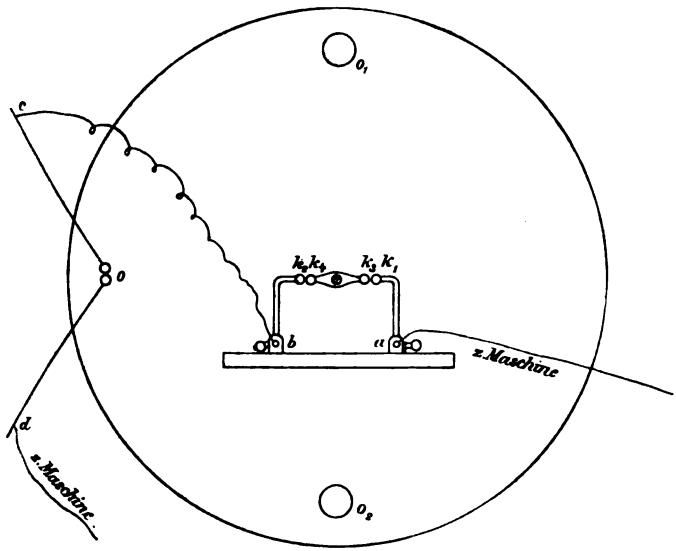


Fig. 4.

ist nicht gezeichnet) aufgestellt. Steht der Arm k_3 horizontal, so geht der Strom einer Influenzmaschine nach a, von dort nach k_1, springt zu k_3 über, geht nach k_4, springt nach k_2, geht dann durch d und die Funkenstrecke o nach c und von dort zur Maschine zurück. Bei dieser Lage wird die vor a befindliche Substanz erregt, sie kann aber von dem hinter L befindlichen Auge nicht gesehen werden; dies ist erst möglich, wenn die Scheibe sich um 90° gedreht hat und die Substanz phosphorescirt; bei dieser Stellung der Scheibe ist der Funkenstrom unterbrochen.

Versuche mit diesem Apparate ergeben eine nur sehr schwache Phosphorescenz bei $CaSO_4 + x\,MnSO_4$, $Na_2SO_4 + x\,MnSO_4$, eine starke bei $CdSO_4$, dieselben Substanzen thermoluminescirten hell.

$ZnSO_4 + x\,MnSO_4$ phosphorescirt nicht und thermoluminescirt schwach.

Während also bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, so zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine helle Thermoluminescenz (vgl. zur Erklärung p. 248).

D. Zusammenstellung der am schönsten luminescirenden Körper.

Die zum Theil ausnehmend prächtigen Leuchterscheinungen, welche eine Anzahl der oben angeführten Substanzen unter den Kathodenstrahlen zeigen, machen dieselben zu Demonstrationszwecken bei Vorlesungen geeignet. Wir stellen deswegen die am schönsten luminescirenden Substanzen hier noch einmal übersichtlich zusammen. Ihre Farben sind so intensiv, dass sie sich auch mit Hülfe einer kleinen Influenzmaschine als Electricitätsquelle zeigen lassen; indess büssen sie, da die entwickelten Kathodenstrahlen in diesem Falle nur schwach sind, viel von ihrer Pracht und Schönheit ein.

Bleisulfat intensiv violett (Tab. II);
Zinksulfat intensiv weiss (Tab. II);
Zinksulfid (Sidot'sche Blende) intensiv weiss (Tab. II);
Cadmiumsulfat intensiv gelb (Tab. II);
Cadmiumjodid intensiv weiss (Tab. II);
$Na_2SO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ bräunlich gelb (Tab. V);
$CaFl_2 + x\,Mn$ (intensiv grün (Tab. V);
$CaSO_4 + x\,MnSO_4$ intensiv grün (Tab. V);
$CaSO_4 + y\,ZnSO_4 + x\,MnSO_4$ intensiv weisslich grün (Tab. V);
$MgSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ intensiv roth (Tab. V);
$ZnSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ intensiv roth (Tab. V);
$CdSO_4 + 1\,\%\,MnSO_4$ gelbbraun (Tab. V);
Chininbisulfat dunkelblau [1]);
Reten blau[1]);
Anthracen grün [1]);

1) Wied. Ann. **56.** p. 25. 1895.

Wir wiederholen hierbei nochmals, dass geringe Verunreinigungen manchmal bewirken, dass die Luminescenzfarbe eine andere wird, als die hier angegebene; doch ist bei den obigen Substanzen namentlich bei den festen Lösungen die Farbe so intensiv, dass es auf absolute Reinheit der Präparate nicht ankommt.

E. Theoretische Betrachtungen.

Aus unseren Versuchen, sowohl an anorganischen Körpern wie an organischen, ferner den Versuchen von Dewar[1]) und von uns selbst bei niedrigen Temperaturen ergiebt sich, dass das Leuchten nach einer vorherigen Erregung irgend welcher Art entweder von den unzersetzten Molecülen herrührt, oder aber durch chemische Processe bedingt ist, die sich zwischen Umlagerungsproducten der ursprünglichen Molecüle abspielen[2]); die Vorgänge gehören also zu denjenigen[3]), bei denen der Körper bei unveränderten äusseren Bedingungen noch Veränderungen erfährt.

I. *Leuchten der unzersetzten Molecüle.* Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden, die allmählich ineinander übergehen.

a) Die erregenden Ursachen erzeugen eine *Schwingungsenergie* innerhalb der Molecüle, die dann als Licht ausgesandt wird. Findet etwa die Erregung durch einfallende, in den Molecülen absorbirte Strahlen statt, so rufen diese, wie später noch näher zu begründen sein wird, zunächst Schwingungen der Aetherhüllen der Molecüle (nach der von manchen vertretenen Ansicht Schwingungen der Valenzladungen) hervor; diese schnell gedämpften Schwingungen versetzen die Molecüle in Schwingungen, und zwar in verschiedener Weise entsprechend ihrem Bau und der Art der Dämpfung, und diese langsam gedämpften

1) J. Dewar, Chem. News **70**. p. 252–253. 1894; Beibl. **19**. p. 336. 1895.

2) Eine Discussion der verschiedenen Gesetze für das Abklingen der Helligkeit nach Entfernung der erregenden Ursache würde hier zu weit führen. Es scheinen dafür die verschiedenen Typen zu existiren, deren Repräsentanten etwa Uranitrat, die festen Lösungen und Lösungen von Eosin in fester Gelatine sind.

3) E. Wiechert, Wied. Ann. **50**. p. 135. 1893; Beibl. **18**. p. 635. 1893 Inaug.-Diss. Königsberg, nennt dieselben akatastatische.

Schwingungen werden auf den freien Aether ausserhalb der Molecüle übertragen und ausgesandt.

In diesem Falle setzt sich die in den Molecülen erzeugte Energie der Verschiebungen unmittelbar in Schwingungsenergie um; es fallen alle Hemmungen fort, infolge deren Verschiebungen der Atome im Molecül, bez. innerhalb der einzelnen Atome oder Verschiebungen der Valenzladungen längere Zeit bestehen bleiben, also eine dauernde Anhäufung potentieller Energie eintritt.

Solche Vorgänge verursachen wahrscheinlich die Lumineszenz von *fluorescirenden* und *electrolumineszirenden* Dämpfen sowie diejenige von manchen organischen festen und flüssigen Körpern.

b) Die erregenden Vorgänge erzeugen *Verschiebungen* der Atome innerhalb der Molecüle oder innerhalb einzelner Gruppen des Molecüles (der lucigenen Atomcomplexe).[1]) Durch Hemmungen werden die Atome in ihrer neuen Lage festgehalten.

Je nach der Grösse der letzteren kehren bei der herrschenden Temperatur die Atome mehr oder weniger schnell in die ursprüngliche Lage unter Lichtentwickelung zurück.

Wir können diese Art des Leuchtens etwa als *Verschiebungsluminescenz* bezeichnen.

Die Rückkehr geschieht um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind die Hemmungen so stark, dass die Rückkehr nur langsam unter schwachem Leuchten erfolgt. Erwärmt man den betreffenden Körper, so zeigt sich eine Thermolumineszenz infolge der Wiedervereinigung der getrennten ten Substanzen. Zu Substanzen mit diesem Verhalten gehören die Platincyandoppelsalze nach Dewar's Versuchen, ferner vielleicht auch die Uransalze und die Chininsalze.

Die Platincyandoppelsalze[1]) fluoresciren in Lösungen gar nicht, im festen Zustande je nach dem Wassergehalt sehr verschieden, letzterer spielt jedenfalls im lucigenen Complexe eine grosse Rolle.

---

1) Ueber diesen Ausdruck vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 188. 1889.

2) Grailich, Krystallogr.-optische Unters. Wien, Hölzel. 1858.

Da die Uransalze in Lösungen keine sichere Fluorescenz zeigen, so lässt sich in ihnen der lucigene Atomcomplex nicht genau bestimmen. Da aber alle fluorescirende Uranylsalze dieselbe Fluorescenzfarbe zeigen, so ist es wohl der Uranylcomplex. Bei den Chininsalzen sind es Verschiebungen innerhalb des Chininradicales, welche das Leuchten hervorrufen, das in verdünnten Lösungen als *Chininion* [1]) auftritt, und zwar sowohl innerhalb des zweiwerthigen wie des einwerthigen. Im festen wie im flüssigen Zustande scheint das zweiwerthige Jon stärker als das einwerthige zu leuchten.

Die Erscheinungen bei den Chininsalzen wird der eine von uns (Schmidt) in einer besonderen Abhandlung aufzuklären suchen, und vor allem bestimmen, wie weit auch in den festen Salzen Ionen, also geladene Complexe, leuchten. Jedenfalls lehren uns die Beobachtungen an den festen Uran-, Platincyan- und Chininsalzen, dass die Fluorescenz nicht an freie Ionen als solche gebunden ist, ebensowenig wie die Absorption.

II. *Leuchten infolge von chemischen Umlagerungen.* Rufen die auffallenden Strahlen in den getroffenen Körpern chemische Umlagerungen hervor, sodass aus einem Körper *A* ein anderer Körper *B* entsteht, der sich bei der Erwärmung in den ursprünglichen Körper *A* oder einen anderen *C* verwandelt, und entwickelt sich während der Belichtung, oder nach derselben bei einer Erwärmung, Licht, so sind folgende Fälle möglich:

a) Die Bildung des Körpers *B* aus dem Körper *A* ist mit einer Lichtentwicklung verbunden oder die Zersetzung des Körpers *A* selbst. [2])

Nur während der Beleuchtung tritt ein Leuchten [3]) ein, es

---

1) E. Buckingham, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 129. 1894.

2) In einzelnen Fällen wäre es auch möglich, dass ein Theil der Zersetzungsproducte beim Aufhören der zersetzenden Wirkung sich so wenig aus der gegenseitigen Wirkungssphäre entfernt hat, dass sich unter Lichtentwicklung wieder der Körper *A* zurückbildet.

3) Eine Entscheidung, ob die Zersetzung des Ausgangskörpers in diesem und in anderen Fällen von Lichtentwickelung begleitet ist, hat sich vorläufig nicht erzielen lassen; wir werden deshalb die Betrachtungen so durchführen, als ob die Lichtentwickelung nur bei der Bildung von Substanzen und nicht bei der Zersetzung derselben auftritt.

zeigt sich keine Thermoluminescenz. Die chemische Zersetzung ist vielfach an der Farbenänderung der Substanz zu erkennen.

Hierher gehörige Fälle sind die Leuchterscheinungen bei den Salzen des Bleies, Quecksilbers etc.

b) Die während der Zersetzung der Körper A und B stets wieder eintretende Rückbildung von A bez. die Bildung von C ist mit der Lichtentwickelung verknüpft.

Das Leuchten während der Belichtung und die Thermoluminescenz ist von nahezu gleicher Farbe. Hierher gehören die zahlreichen Fälle des Leuchtens von festen Lösungen.

c) Sowohl die Umwandlung des Körpers A, als auch seine Rückbildung sind von Lichtentwickelungen begleitet. Das Leuchten während der Belichtung, das der Umwandlung von A und das Nachleuchten oder die Thermoluminescenz, die der Rückbildung von A bez. der Bildung von C entsprechen, sind von verschiedener Farbe.

Hierher gehören z. B. die Vorgänge bei den Alkalichloriden, die eine andere Farbe unter den Kathodenstrahlen zeigen, als bei der Thermoluminescenz.

Bei Schlüssen aus der verschiedenen Farbe des Nachleuchtens und des Leuchtens während der Bestrahlung muss man vorsichtig sein, da eine solche auch bei Gemischen zweier Substanzen auftreten kann.

Man könnte eventuell die Annahme machen, dass die bei a) und b) allgemein, sowie bei c) während der Belichtung beobachteten ausgesandten Lichtstrahlen von Bewegungen der freien Ionen herrühren und nicht von Bewegungen, die erst bei der Verbindung auftreten.

III. *Chemische Umlagerungen, welche das Leuchten bedingen.* Einfluss der Ionisirung, actinoelectrische Erscheinungen.

Betreffs der *chemischen Umlagerungen*, welche sich bei der Erregung abspielen, können verschiedene Fälle eintreten:

a) Es entstehen neue *physikalische Modificationen.* Dies hat der eine von uns früher für das Schwefelcalcium etc. angenommen. Doch dürfte wahrscheinlich hier der weiter unten zu besprechende Fall einer festen Lösung vorliegen.

b) Es tritt unter dem Einfluss der auffallenden Strahlen *Zersetzung im gewöhnlichen Sinne* ein, wie z. B. bei den Halogensalzen der Alkalimetalle, oder endlich

c) es tritt eine *Ionisirung* ein, die frei werdenden Ionen reagiren dann mit der umgebenden Substanz, bez. lagern sich an dieselbe an und in dieselbe ein; es bilden sich neue Verbindungen infolge der sogenannten Restenergien.

Dieser Vorgang scheint ausnehmend verbreitet zu sein und in vielen Fällen die Ursache für die Luminescenz abzugeben. Mit Hülfe dieser Hypothese erklären sich sehr einfach alle bei den festen Lösungen wahrgenommenen Erscheinungen, wie unten ausführlich gezeigt wird.

Dass in der That unter dem Einfluss einer Bestrahlung eine Ionisirung eintreten kann, die nachher wieder zurückgeht, lässt sich schon aus Versuchen von Sv. Arrhenius schliessen.[1]) Er fand, dass Silbersalze während der Belichtung besser leiten als vorher, und dass nach dem Abschliessen der erregenden Strahlen die Substanz wieder die kleinere ursprüngliche Leitfähigkeit besitzt. Die grössere Leitfähigkeit entspricht aber einer grösseren Anzahl von positiv und negativ geladenen Ionen, die sich unter dem Einflusse des Lichtes gebildet haben und die sich dann allmählich wieder vereinen.

Sobald wir nicht für die Electricitätsbewegung in *festen* leitenden Electrolyten, wie den Haloidsalzen des Bleies etc., ganz andere Hypothesen als für diejenige in gelösten machen wollen, wenn wir also vor allem voraussetzen, dass auch bei festen Körpern die Leitung durch freie, unverbundene, und unabhängig vom Strom vorhandene Ionen vermittelt wird, so müssen wir noch eine weitere Annahme machen. Wir müssen voraussetzen, dass die Salze entweder infolge der molecularen Bewegungen zum Theil stets in ihre Ionen dissociirt sind, oder aber wir nehmen an, dass, wie das Lösungsmittel, etwa das Wasser, auf die Molecüle der Electrolyten dissociirend einwirkt, dies auch von dem einen, und zwar dem grösseren Theil der festen Substanz auf den anderen Theil geschieht. Wir hätten dann den ersteren Theil als das feste Lösungsmittel,

---

1) Sv. Arrhenius, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2) **96.** p. 831. 1887; Beibl. **12.** p. 119. Die Versuche sind in dem hiesigen Institut mit demselben Resultat von Hrn. Fritsch wiederholt worden, der auch den Einfluss sehr langer Belichtung studirt hat. Die Erklärung von Hrn Arrhenius für die vorliegende Erscheinung ist eine etwas andere als die oben gegebene.

den letzteren als den gelösten Körper aufzufassen. Hierbei kommen gerade wie bei den flüssigen Lösungen zwei verschiedene Vorstellungen in Betracht. Man kann entweder annehmen, dass schon in den unzersetzten Molecülen Ionen, d. h. electrisch geladene Atome oder Atomcomplexe vorhanden sind, oder dass erst die bei dem Zerfall der Molecüle entstehenden unelectrischen Atome sich unter dem Einfluss der Lösungsmittel in Ionen verwandeln. Bei dem Zerfall unter dem Einfluss des Lichtes könnten auch noch die Lichtstrahlen selbst die Ionisirung durch das Lösungsmittel unterstützen, indem ein Theil der absorbirten strahlenden Energie sich in electrische umsetzt.

Eine Ionisirung tritt wohl sicher bei der Einwirkung des ultravioletten Lichtes und der Kathodenstrahlen auf Haloidsalze der Alkalimetalle etc. auf. Es entweicht das negative Ion Chlor und es bilden sich Subchloride.

Ein grosser Theil des *actinoelectrischen* Erscheinungen, d. h. die Zerstreuung der Electricität unter dem Einflusse von Licht scheint uns auf solchen Ionisirungen zu beruhen.

Im Zusammenhang hiermit steht wohl auch die von Elster und Geitel beobachtete Thatsache, dass bei manchen phosphorescirenden Körpern eine besonders starke Zerstreuung der negativen Electricität eintritt. Die Phosphorescenz ist ein Zeichen dafür, dass das Licht stark ionisirend wirkt und dadurch eine Trennung der vorher verbundenen Ionen hervorruft, von denen dann in diesem Fall secundär das negativ geladene entweicht.

IV. *Leuchten von festen Lösungen.*

a) Allgemeines. Leuchten während und nach der Erregung.

Etwas eingehender wollen wir das *Leuchten von festen Lösungen* behandeln und dabei an ein bestimmtes Beispiel etwa das Calciumsulfat, das eine Spur Mangansulfat enthält anknüpfen; dasselbe kathodoluminescirt und thermoluminescirt sehr schön grün.

Das Calciumsulfat besteht wahrscheinlich im festen Zustande aus Complexen von einer grösseren Anzahl von Einzelmolecülen. Zwischen diesen Complexen $(CaSO_4)_n$ sind die einzelnen Mangansulfatmolecüle eingelagert; bei der kleinen Dielectricitätsconstante des $(CaSO_4)_n$ sind sie entsprechend

mehrfach geäusserten Anschauungen [1]) nur wenig dissociirt. Die Constitution der festen Lösung von $MnSO_4$ in $(CaSO_4)_n$ entspricht also derjenigen eines Electrolyten in Amylalkohol.

Erregende Strahlen irgend welcher Art (Kathodenstrahlen, Lichtstrahlen oder Entladungsstrahlen), die auf die Substanz fallen, wirken hauptsächlich auf die *Einzelmolecüle* $MnSO_4$ und rufen in ihnen je nach ihrer Stärke verschieden grosse Verschiebungen hervor.

Werden die Ionen ganz von einander getrennt, so wandern dieselben in das Lösungsmittel hinein und lagern sich dort an dasselbe an.

Die dabei entstehenden mehr oder weniger lockeren Verbindungen besitzen besondere *Absorptionsspectra*. Hierfür spricht, dass eine Belichtung mit bestimmten infrarothen Strahlen eine Rückverwandlung derselben hervorruft. [2])

Aehnliche Verhältnisse können übrigens auch bei reinen Salzen eintreten, dort machen sie sich z. B. bei NaCl etc. durch Farbenänderungen der Substanz bemerkbar.

Ein Theil der gespaltenen Ionen verbindet sich schon während der Wirkung der erregenden Strahlen wieder miteinander; bei ihren molecularen Bewegungen kommen stets Zeiten vor, wo sie so gegeneinander und gegen die auffallenden Strahlen gerichtet sind, dass letztere keine Wirkung auf sie ausüben können; hierdurch ist das Leuchten *während* der Belichtung, die sogenannte *Fluorescenz* bedingt. Andere sind unter Einfluss der wirkenden Kräfte so weit in das umgebende Medium gewandert, dass es mehr oder weniger langer Zeit bedarf, bis sie theils infolge rein molecularer Bewegungen, theils infolge der Kräfte zwischen den verschiedenartigen Ionen wieder in die gegenseitige Wirkungssphäre gelangen, dadurch entsteht das *Phosphorescenzlicht*, dessen Dauer selbstverständlich von mannigfachen Umständen abhängt. Ein dritter Theil der Ionen hat sich aber weit voneinander entfernt und wird durch den Einfluss des Lösungsmittels in neuen Lagen festgehalten und geht mit ihm, wie erwähnt, lockere Verbin-

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 1893. p. 491; O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 193. 1895.

2) Vgl. hierzu E. Wiedemann, Ueber das Verhalten des Schwefelcalciums gegenüber infrarothen Strahlen, Wied. Ann. 37. p. 227. 1889.

dungen im weitesten Sinne des Wortes ein. Erst wenn durch Erwärmen, Reiben etc. die zwischen diesen beiden wirkenden Kräfte vermindert und die Beweglichkeit erhöht wird, findet eine Wiedervereinigung statt; so erklärt sich die *Thermoluminescenz.*

b) Einfluss der Stärke der Erregung.

Sind die *auffallenden Strahlen* relativ *schwach* (Lichtstrahlen), so kommen die durch sie getrennten Bestandtheile gar nicht oder doch nur wenig aus der gegenseitigen Wirkungssphäre, sondern sie vereinen sich nach dem Aufhören der Erregung sehr schnell wieder miteinander. Da also keine dauernde Veränderung eintritt, so beobachten wir zwar eine helle Phosphorescenz, aber keine Thermoluminescenz. Sind die erregenden Strahlen dagegen von *grosser Wirkung* (Entladungsstrahlen), so entfernen sich die Zersetzungsproducte weit voneinander, kommen in den Bereich des Lösungsmittels und lagern sich hier an. Erst beim Erwärmen verbinden sie sich wieder miteinander; wir haben eine intensive Thermolumineszenz, aber keine oder nur schwache Phosphorescenz. Im zweiten Falle können wir eine mit der Zeit der Erregung sich bis zu einem Grenzwerth steigernde Thermoluminescenz beobachten; es findet wie bei der photographischen Wirkung des Lichtes eine Summation der Wirkungen statt.

c) Dauer des Nachleuchtens.

Die ganz allgemein gefundene Thatsache, dass *stark erhitzte Präparate viel länger nachleuchten* als gar nicht oder nur schwach erhitzte, erklärt sich folgendermaassen: Unter den Einfluss der Strahlen wandern die ausgeschiedenen Ionen in das Lösungsmittel hinein; bei den dabei auftretenden *ziemlich starken* Kräften (sie genügen ja, um selbst sehr stabile Verbindungen wie NaCl etc. zu zerlegen) ist die Entfernung, bis zu der sie sich bewegen, nicht allzu sehr abhängig von dem Zustande der festen Substanz, in die sie eingebettet sind; für die Zurückbildung der ursprünglichen Substanz, die unter den Einfluss *relativ schwacher* Kräfte stattfindet, kommt aber die innere Reibung am Lösungsmittel in hohem Grade in Betracht. Durch das Glühen wird das Lösungsmittel dichter und setzt dadurch den Bewegungen in seinem Innern einen grösseren Widerstand entgegen, als im weniger dichten ungeglühten Zu

stand, daher das längere Nachleuchten und die stärkere Thermoluminescenz.

d) Spectrum der Luminescenzfarbe.

α) Gleichheit der Farbe bei Photo- und Thermoluminescenz.

Oft beobachten wir beim Leuchten unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen, wo im allgemeinen die physikalischen Vorgänge überwiegen, und bei der Thermoluminescenz, wo chemische Processe in den Vordergrund treten, eine nahezu gleiche Luminescenzfarbe, ähnlich wie bei phosphorescirenden Körpern, die wir während und nach der Belichtung untersuchen. In beiden Fällen sind es Schwingungen innerhalb derselben Atomcomplexe, die nur in verschiedener Weise erregt werden. Ein Analogon haben wir in dem Auftreten bestimmter Verbindungsspectra in Flammen, die zum Theil von einer Chemiluminescenz herrühren.

β) Dass das *Fluorescenzlicht* und das *Phosphorescenzlicht* nicht genau die gleichen Spectra zeigen [1]), ja auch nicht zeigen können, rührt daher, dass die Fluorescenz erzwungenen Schwingungen entspricht, denn die auffallenden erregenden Schwingungen beeinflussen stets die durch sie erregten, bei der Phosphorescenz kommen aber allein für die Schwingungen die Vorgänge innerhalb der einzelnen Molecüle in Betracht [2]): *Fluorescenz* und *Phosphorescenz* sind also ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht *identische* Vorgänge.

γ) Die so sehr *verschiedenen Luminescenzfarben* ein und derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln ($MnSO_4$ in $CaSO_4$ grün, in $ZnSO_4$ roth, in Na_2SO_4 gelb) oder in demselben Lösungsmittel bei verschieden starker Erhitzung lassen sich in zweierlei Art erklären.

Man kann einmal annehmen, dass z. B. das $MnSO_4$ mit einigen Molecülen des Lösungsmittels lockere Verbindungen eingeht und dass diese bei der Bestrahlung zerlegt werden. Die Wiederbildung dieser je nach dem Lösungsmittel sich ändernden Körper würde eine verschiedenartige Lichtemission nach

1) Beobachtungen, die hierher gehören, rühren z. B. her von E. v. Lommel, Wied. Ann. **30.** p. 479. 1887.

2) Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie in dem von H. v. Helmholtz discutirten Fall eines schwingenden Körpers unter dem Einfluss einer äusseren periodischen Kraft H. v. Helmholtz: Tonempfindungen p. 609.

sich ziehen. Andererseits ist es aber auch möglich, dass durch das Lösungsmittel die Schwingung der Gruppe $MnSO_4$ selbst beeinflusst wird, ähnlich wie dies bei Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff sowie bei zahlreichen fluorescirenden Körpern [1]) der Fall ist. Bei manchen Substanzen wirken wohl beide Ursachen zusammen.

e) Einfluss von Zusätzen.

Die Wirkung der *Zusätze* zu reinen Körpern und festen Lösungen ist, wie erwähnt, eine doppelte; 1. die Intensität der Luminescenz wird erhöht, 2. sie wird vermindert oder gar vernichtet.

Setzen wir zu einem Lösungsmittel L zwei Körper M und N, so entstehen Lösungen von M in L, von L in M und auch eventuell von N in M. Leuchtet nun M in L und L in N und tritt die Combination (NM) zurück, so kann das Leuchten dadurch, dass man N zu der Combination zusetzt, gesteigert werden.

In manchen Fällen freilich übt die Gegenwart von N eine sehr stark dämpfende Wirkung auf die unter dem Einfluss der errgenden Ursachen auftretenden Schwingungen aus. Ihre Energie wird nicht in strahlende Energie, sondern in Wärme umgesetzt. So kathodoluminescirt z. B. $ZnSO_4$ für sich sehr hell und leuchtet nach; setzt man etwas $FeSO_4$ etc. zu, so bleibt noch das Leuchten während der Erregung bestehen, das Nachleuchten verschwindet aber.

In noch anderen Fällen kann die Dämpfung so stark werden, dass das Leuchten überhaupt verschwindet. Um im Speciellen den Vorgang der *Dämpfung* zu ergründen, müssen noch besondere Versuche angestellt werden.

F. Resultate.

Die Hauptresultate unserer Untersuchungen sind im Folgenden kurz zusammengestellt.

1. Zahlreiche reine anorganische Körper zeigen eine intensive Kathodoluminescenz und zum Theil auch eine Thermoluminescenz.

---

1) O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 195. 1895.

2. Bei einem Theil dieser Körper tritt eine sichtbare Zersetzung auf, bei einem anderen Theile nicht.

3. Im allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalls leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmium-, die Uransalze etc.

4. Eine wunderschöne Kathodo- oder Thermoluminescenz zeigen sowohl der Farbe wie der Intensität nach eine Reihe fester Körper, welche eine Spur einer zweiten Substanz, so zum Beispiel Mangansulfat, innig eingeschlossen enthalten. Wir fassen dieselben als „feste Lösungen" im Sinne van't Hoff's auf; dabei ist die in grösserer Menge vorhandene Substanz als Lösungsmittel, die in kleinerer Menge vorhandene als gelöster Körper zu betrachten; zu den festen Lösungen gehören auch die phosphorescirenden Erdalkalisulfide etc.

5. Wir haben eine grosse Anzahl solcher fester Lösungen hergestellt.

6. Die Luminescenzfarbe ist bei festen Lösungen in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig.

Die Erscheinung lässt sich mit der Aenderung der Absorptionsspectra und der Fluorescenzfarbe unter dem Einfluss des Lichtes in verschiedenen Lösungsmitteln zusammenstellen.

7. Ein vorheriges Erhitzen wirkt auf die luminescirenden Substanzen in doppelter Weise: a) durch das Erhitzen werden die Substanzen (z. B. Strontiumsulfat) im allgemeinen dichter, bez. in andere Modificationen übergeführt oder b) chemisch verändert.

In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden.

8. Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmlos.

9. Die Helligkeit der Luminescenz von festen Lösungen ist in geringem Maasse von der Concentration abhängig.

10. Für den Einfluss der Temperatur des luminescirenden Körpers auf das Leuchten ergiebt sich:

a) die durch die starken Kathodenstrahlen hervorgerufene

Luminescenz bleibt von −80° bis zu den höchsten erreichte Temperaturen ca. 500° erhalten;

b) bei niederen Temperaturen ist die Intensität der L minescenz[1]) grösser als bei höheren;

c) das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temper turen, es ist bei −80° länger als bei 0°;

d) die Farbe ändert sich manchmal so, dass zu den den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höhe Temperaturen brechbarere hinzutreten, vgl. $MgSO_4 + 1\%$ MnS $ZnSO_4 + 1\%$ $MnSO_4$ (Versuche bei niederen Temperaturen).

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen Chemiluminescenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Well längen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers; a bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission steigender Temperatur nach dem Violett.

11. Die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen bildeten Anordnungen der Molecüle, die beim Erhitzen Thermoluminescenz bedingen, sind zum Theil recht stabile

12. Infrarothe Strahlen vernichten die Wirkung Kathodenstrahlen etc., und zwar nicht durch Erwärmu sondern durch eine in den Bau der Molecüle eingreife Absorption. Man hat also bei Einwirkung der erregen Strahlen photochemische Wirkungen einer Art, bei derjeni der auslöschenden, also der infrarothen, solche einer ande Art, welche in vielen Fällen die Wirkungen der ersten aufheb

13. Kathodenstrahlen, die in verschiedenen Gasen erze werden, wirken in gleicher Weise.

14. Zusätze können entweder die Luminescenz steig oder vernichten.

a) Beispiele dafür, dass die Luminescenz reiner Kör durch Zusätze gesteigert oder erst hervorgerufen wird, bie die festen Lösungen z. B. von $MnSO_4$.

b) Dass Zusätze zu reinen Körpern das Leuchten d selben entweder schwächen oder sogar ganz vernichten, zeigt u die Thatsache, dass manche Körper um so schöner leucht je vollkommener sie gereinigt sind. Eine besonders stark a löschende Wirkung üben $CuSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$.

1) Bei Erregung mit den schwächeren Sonnenstrahlen liegen Verhältniss etwas anders.

c) Eine Erhöhung der Luminescenz tritt ein bei der festen Lösung von Calciumsulfat mit Mangansulfat nach Zusatz von Zinksulfat.

d) Zusätze von $NiSO_4$ und manchen anderen Körpern zu festen Lösungen vermindern bez. vernichten die Luminescenzhelligkeit.

15. Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluss auf die Luminescenzfarbe, dagegen vermögen sie das Nachleuchten fast ganz zu vernichten oder mindestens stark herabzusetzen.

16. Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist stets ein continuirliches, es besteht aus Banden, die je nach der Substanz an verschiedenen Stellen des Spectrums liegen.

17. Der durch die Kathodenstrahlen erzeugte Zustand bleibt bei einzelnen Körpern Monate lang bestehen, bei anderen nur Stunden lang. Im Laufe der Zeit geht er im allgemeinen langsam zurück.

18. a) Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescirende Körper leuchten auch unter dem Sonnenlicht, doch nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodolumineszenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht.

b) Die Photophosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodolumineszenz. Eine Ausnahme macht $ZnSO_4 + x MnSO_4 + y Na_2SO_4$.

c) Wie die Kathodolumineszenz, so wird auch die Phosphorescenz durch kleine Zusätze vernichtet.

d) Die von uns untersuchten festen Lösungen, vor allem von $MnSO_4$ etc., leuchten nach der Erregung durch Sonnenlicht alle ziemlich kurze Zeit, kaum 1 Secunde, nach.

e) Eine Thermolumineszenz konnte bei den von uns untersuchten Körpern nach Erregung durch das Sonnenlicht nicht beobachtet werden.

19. Für feste Lösungen ist die Stokes'sche Regel für die Beziehung zwischen erregendem und erregtem Licht gültig.

20. Für die Erregung durch Entladungsstrahlen, d. h. Strahlen besonderer Art, die von Funken und Entladungen in verdünnten Gasen ausgehen, ergiebt sich:

a) Aendert man die Intensität der erregenden Entladungs-

strahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergrössern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu.

b) Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Intensität der Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum.

c) Innerhalb gewisser Grenzen lässt sich eine geringere Intensität durch eine längere Bestrahlung ausgleichen.

d) Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte erwarten sollen.

e) Während also bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine helle Thermoluminescenz.

21. Zum Schluss wird der Versuch gemacht, die oben aufgeführten Erscheinungen zu erklären.

Erlangen, im Juli 1895.

4. *Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen; von P. Lenard.*

Seit in den Metallen zum ersten male feste Körper gefunden wurden, welche für Kathodenstrahlen durchlässig sind, gelang es, die Durchlässigkeit auch anderer Stoffe zu prüfen. Es zeigte sich, dass nicht etwa die Metalle allein, sondern dass so gut wie alle feste Körper durchstrahlt werden, aber alle nur in ganz dünnen, zarten Schichten; kein einziger fester Körper fand sich, der gegen Kathodenstrahlen sich verhielte wie etwa Glas gegen Licht. Viel durchlässiger als die festen Körper waren dagegen die gasförmigen. Hier maassen die durchstrahlbaren Strecken schon nach Centimetern; sie gaben so ein leicht zu erhaltendes relatives Maass ab für die Durchlässigkeit. So gemessen zeigte sich die Durchlässigkeit in Zusammenhang mit der Dichte der gasförmigen Medien insofern, als jedesmal ein dünneres Gas durchlässiger war als ein dichteres. Es schien mir nun, dass dieser Zusammenhang nicht nur noch schärferer Fassung fähig sei, sondern dass er auch über den Gaszustand hinaus sich fortsetze bis in das Bereich der sehr dichten, festen Körper. Dies veranlasste mich, die Durchlässigkeit einer grösseren Anzahl gasförmiger und fester Medien nunmehr quantitativ zu untersuchen und sie zurückzuführen auf ein bestimmt zu definirendes, absolutes Maass, als welches wir das Absorptionsvermögen einführen werden. Die sogleich mitzutheilenden Resultate lassen sich nun in der That zusammenfassen in den Satz: dass das Verhältniss zwischen dem Absorptionsvermögen und der Dichte für alle Medien angenähert gleich ist einer und derselben Constanten für dieselbe Art von Kathodenstrahlen, — welches auch der Aggregatzustand des Mediums sei und aus welchem Stoffe es auch bestehen möge.

Nur einen angenäherten Ausdruck der Wirklichkeit bietet der Satz nach den bisherigen Erfahrungen. Sind aber auch die Schwankungen des als constant bezeichneten Verhältnisses von Medium zu Medium in einzelnen Fällen nicht unbeträchtlich

grösser als dessen wahrscheinliche Unsicherheit, so sind sie doch verschwindend klein im Vergleich zu dem ganzen Gültigkeitsbereiche des Satzes, innerhalb dessen Dichten und Absorptionsvermögen um das Zehnmillionenfache variiren von der verdünntesten, eben merklich absorbirenden Luft bis zum dichten, fast undurchlässigen festen Golde.

Wie die Trägheit und die Schwere erscheint somit die Absorption der Kathodenstrahlen als eine Aeusserung der Masse der Materie; stoffliche Beschaffenheit und innerer Bau derselben, dem Lichte gegenüber so einflussreich, kommen hier, wenn überhaupt, so doch erst in zweiter Annäherung in Betracht.

1. Treten Kathodenstrahlen aus dem Fenster eines Entladungsrohres von der in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Einrichtung in den Beobachtungsraum und ist dieser Raum erfüllt von einem absorbirenden Medium, so wird die Intensität der Strahlen mit zunehmender Entfernung r vom Fenster abnehmen aus zwei verschiedenen Gründen, erstens nämlich infolge der allseitigen Ausbreitung vom fast punktförmigen Fenster aus und zweitens infolge der Absorption. Die erste Ursache wird die Intensität abnehmen lassen wie die Grösse $1/r^2$; die einfachste Annahme, welche man bezüglich der zweiten machen kann, ist diese, dass auf gleichen Wegen gleiche Bruchtheile der Intensität verloren gehen, dass dieselbe also abnimmt wie die Grösse e^{-ar}, wobei a eine das Medium charakterisirende Constante ist, welche wir das Absorptionsvermögen des Mediums für Kathodenstrahlen nennen wollen. Beide Ursachen wirken in unseren Versuchen gleichzeitig; es wird daher für die Intensität J der Strahlen in der Entfernung r vom Fenster die Gleichung gelten

$$J = J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

worin J_0 eine Constante ist, welche die Anfangsintensität der Strahlen charakterisirt.

Die in diese Gleichung gelegten Annahmen sind es, von welchen aus wir unsere Versuche betrachten werden. Wir befinden uns dabei nicht im Widerspruch mit den über die

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 227. 1894.

krummlinige Ausbreitung der Strahlen gemachten Erfahrungen, wofern nur in den Versuchen undurchlässige Körper den benutzten Theilen des Beobachtungsraumes genügend fern bleiben. Diejenigen Versuche, welche geeignet sind, jene Grundannahmen zu prüfen, und welche dieselben mindestens als erste Annäherung bestätigen, sollen im Verlaufe der Arbeit noch näher bezeichnet werden.

Gasförmige Medien.

2. Das Absorptionsvermögen der atmosphärischen Luft und das des Wasserstoffgases habe ich bei verschiedenen Drucken in folgender Weise zu ermitteln gesucht. Es sei der Beobachtungsraum zunächst erfüllt mit dem zu untersuchenden Gase und es werde in ihm diejenige Lage eines phosphorescenzfähigen Schirmes aufgesucht, in welcher er durch die Kathodenstrahlen eben noch bemerkbar erleuchtet wird; seine Entfernung vom Fenster sei dann r. Nun wurde der Beobachtungsraum vollständig evacuirt und dann von neuem jene Grenzentfernung des Schirmes aufgesucht; sie sei nunmehr $r_0 > r$. Dann gelten die beiden Gleichungen: für den gaserfüllten Raum

$$i = J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

für den leeren Raum

$$i = J_0 \frac{1}{r_0^2},$$

in welchen i diejenige Intensität der Strahlen bezeichnet, welche den benutzten Schirm eben noch wahrnehmbar erleuchtet. Durch Elimination der Constanten i/J_0 ergiebt sich das Absorptionsvermögen des Gases:

$$a = (2/r)(\log r_0 - \log r).$$

Ueber Versuche, wie sie hier gefordert werden, habe ich früher schon berichtet[1]), es finden sich deren Resultate hier nochmals verzeichnet in den beiden ersten Spalten der folgenden Tab. I und II. Dabei ist die zum Drucke Null gehörige Strahllänge r_0 (letzte Zeilen der Tabellen) gleichgesetzt dem Mittelwerthe der vier Strahllängen 140, 133, 131, 130 cm, welche bei den Drucken 0,019 bez. 0,0083 mm in Luft und

1) P. Lenard, l. c. p. 252.

0,030 bez. 0,0164 mm in Wasserstoffgas gemessen wurden und welche keinerlei Abhängigkeit vom Drucke oder Gase mehr erkennen lassen, vielmehr bis auf die unvermeidliche Unsicherheit einander gleich sind.

Tabelle I.

Atmosphärische Luft.

Druck p	Strahllänge r	Absorptionsvermögen a	Von 1 cm durchgelassen $100 \cdot e^{-a}$	$\frac{a}{p}$
mm	cm	cm^{-1}	Proc.	
760	2,35	3,43	3,2	0,00452
331	4,53	1,55	21,3	0,00467
165	8,38	0,661	51,6	0,00400
83,7	12,1	0,396	67,3	0,00473
40,5	17,1	0,235	78,5	0,00579
19,3	27,2	0,117	89,0	0,00604
10,0	49,5	0,0400	96,07	0,00400
2,7	73,0	0,0166	98,35	0,0061
0,78	107	0,00416	99,93	0,0053
0	$133{,}5 = r_0$		Im Mittel	0,00502

Tabelle II.

Wasserstoffgas.

Druck p	Strahllänge r	Absorptionsvermögen a	Von 1 cm durchgelassen $100 \cdot e^{-a}$	$\frac{a}{p}$
mm	cm	cm^{-1}	Proc.	
760	10,6	0,479	61,9	0,000630
335	21,1	0,175	82,0	0,000522
167	32,4	0,0873	91,64	0,000522
88	38,8	0,0637	93,83	0,000723
42,2	56,1	0,0309	96,96	0,000733
20,3	74,9	0,0154	98,47	0,000757
10,3	96,8	0,00664	99,33	0,000644
3,3	122	0,00149	99,86	0,00045
0	$133{,}5 = r_0$		Im Mittel	0,000623

Die berechneten Absorptionsvermögen a finden sich nur in der dritten Spalte der Tabellen und daneben zur besseren Veranschaulichung die Werthe von $100\,e^{-a}$, welche angeben wie viele Procente der in eine Gasschicht von 1 cm Dicke senkrecht eintretenden Strahlen von ihr hindurchgelassen werden

an sieht z. B., dass dies bei atmosphärischer Luft von gehnlichem Druck nicht mehr als 3,2 Proc. sind, dass dagegen i $^1/_4$ atmosphärischem Druck schon nahezu die Hälfte der rahlen hindurchgeht, während Wasserstoffgas schon bei gehnlichem Drucke 62 Proc. hindurchlässt.

Bildet man nun jedesmal das Verhältniss zwischen Abrptionsvermögen und Druck, wie es die letzten Spalten der ıbellen unter a/p enthalten, so findet man, dass dasselbe für des der beiden Gase eine vom Druck unabhängige Grösse ist. ie vorhandenen Schwankungen entsprechen der Unsicherheit r beobachteten Strahllängen, welche nach den Unterschieden r Einzelmessungen auf ± 5 Proc. zu schätzen war und welche ıuptsächlich in der Schwierigkeit beruht, die Anfangsintensität r Strahlen völlig constant zu halten. Aus dieser Unsicherit folgt nämlich für das Absorptionsvermögen a eine solche n ± 5 Proc. bei Luft, von ± 6 Proc. bei Wasserstoffgas von 0 mm Druck, und dieselbe wächst mit abnehmendem Druck; e wird beispielsweise gleich ± 10 Proc. bei Luft, ± 21 Proc. i Wasserstoffgas von 10 mm Druck, und die gleichen Anıben gelten für das Verhältniss a/p. Wesentlich grössere nterschiede als die hiernach zu erwartenden finden sich unter n Werthen von a/p aber nicht vor. Auch zeigen die vorndenen Abweichungen derselben von deren Mittel keinerlei ang, während doch Absorptionsvermögen sowohl als Druck bei uft um das 1000fache, bei Wasserstoffgas um das 200fache res Endwerthes variirten.

Wir entnehmen daher unseren Versuchen das Resultat, ıss das Absorptionsvermögen eines Gases seinem Drucke, ler, was dasselbe, seiner Dichte proportional ist. Oder in ıderen Worten: Schliessen wir eine gegebene Gasmenge in nen Cylinder mit verstellbarem Stempel ein, so bleibt die urchlässigkeit dieser Gassäule längs ihrer Axe stets die eiche, wie auch durch Verstellen des Stempels das Gas mprimirt oder verdünnt werde. Dieselbe Gasmasse absorbirt i allen Drucken gleichviel Kathodenstrahlen.

3. Hauptsächlich in der Absicht, die vorangestellten Grundmahmen (1) zu prüfen, habe ich das Absorptionsvermögen r atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Druck auch noch anderer Weise zu bestimmen gesucht. Der Grundgedanke

des Verfahrens war dieser. Gelingt es, durch einen passenden Schirm die Intensität der aus dem Fenster in die freie Luft tretenden Strahlen in bekanntem Verhältnisse abzuschwächen, so genügt es zur Auffindung des Absorptionsvermögens der Luft die Grenzentfernungen festzustellen, bis zu welchen die Strahlen mit und ohne Zwischenschaltung jenes Schirmes eben noch sich bemerkbar machen. Schwäche nämlich der Schirm die Intensität auf $1/n$ ab und seien r und R jene beiden Grenzentfernungen, vom Fenster aus gemessen, so ist, in den sonst gebrauchten Zeichen, ohne Zwischenschaltung des Schirmes

$$i = J_0 \frac{e^{-aR}}{R^2},$$

mit Zwischenschaltung des Schirmes

$$i = \frac{1}{n} J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

woraus das Absorptionsvermögen a der Luft folgt:

$$a = \frac{1}{R-r} \log \frac{n r^2}{R^2}.$$

Der Schirm, welcher die Abschwächung in bekanntem Verhältnisse bewirken sollte, war ein siebartig durchlöchertes, übrigens undurchlässiges Metallblech. Die diffuse Ausbreitung der Strahlen in freier Luft bewirkt dabei, dass ihre Intensität nach Durchsetzung des Schirmes sich alsbald wieder gleichmässig vertheilt, sodass derselbe nicht anders wirkt, als wäre er auf seiner ganzen Fläche gleichmässig durchlassend. Der Versuch ergab in der That, dass es für die Erhellung und besonders auch für die Grenzentfernung des phosphorescenzfähigen Schirmes[1]) gleichgültig ist, in welcher Entfernung zwischen ihm und dem Fenster der durchlöcherte Schirm sich befindet, wofern er nur keinem von beiden näher gebracht wird als bis auf 1 cm. Die Löcher des Schirmes waren an den Eckpunkten eines mit der Theilmaschine auf das Metallblech aufgetragenen quadratischen Netzes von 3,37 mm Seitenlänge sorgfältig rund und glatt gebohrt; sie maassen im Mittel aus acht gut übereinstimmenden Messungen 0,461 mm im Durchmesser. Hieraus

1) Es wurde als solcher stets mit Pentadecylparatolylketon getränktes Seidenpapier benutzt; da dasselbe durchscheinend ist, kann es von der dem Fenster abgewandten Seite her beobachtet werden.

ergiebt sich, dass $0{,}0148 = 1/n$ der Fläche des Schirmes von den Oeffnungen freigelassen wird. Der phosphorescenzfähige Schirm war zum Ausschlusse von Täuschung durch das schwache Leuchten der Luft auf der dem Fenster zugewandten Seite mit gewöhnlichem Blattaluminium belegt, darüber nur noch ein schattenwerfender Steg befestigt, was das Aufsuchen der Grenzlage erleichterte.

Der Versuch wurde nun durchgeführt für drei verschiedene Arten von Kathodenstrahlen, wie sie bei drei verschiedenen Verdünnungen der Luft im benutzten Entladungsrohre erzeugt werden. Zur Festlegung dieser Verdünnung diente, wie bei den vorhergehenden und ferneren Versuchen, die Funkenlänge, welche zwischen zwei mit den Electroden des Rohres verbundenen Messingkugeln zu erhalten war. Folgendes sind die Resultate:

Tabelle III.

Atmosphärische Luft, 760 mm Druck.

Funkenlänge	Strahllängen		Absorptionsvermögen der Luft
	ohne Metallschirm R	mit Metallschirm r	a
cm	cm	cm	cm^{-1}
2,6	3,90	3,00	4,10
2,8	4,27	3,20	3,40
3,0	4,83	3,65	3,10

Man sieht, dass die Absorption in der Luft für verschiedne Strahlenarten verschieden gross ausfällt, und zwar sind die bei höheren Drucken erzeugten Strahlen — also, nach früherem, die ablenkbareren und diffuser in Gasen verlaufenden Strahlen — die absorbirbareren. Die benutzten Druckunterschiede sind sehr klein, die entsprechenden Unterschiede im Absorptionsvermögen der Luft verhältnissmässig gross. Dies entspricht vollkommen der an gewöhnlichen Entladungsröhren gemachten Erfahrung. Es entwickeln sich in denselben die Kathodenstrahlen bei den niedersten Drucken zu Meterlänge, während sie bei nur wenig höherem Drucke, sagen wir bei $^1/_2$ mm Druck, schon nach Durchlaufung weniger Millimeterlängen in Bildung

des Glimmlichtes sich erschöpft haben. Die Durchlässigkeit der im Entladungsrohre enthaltenen Luft ändert sich innerhalb solcher Druckgrenzen nach unseren Erfahrungen nicht entfernt in solchem Maasse; und ebensowenig liefert die Annahme verschiedener Intensität der erzeugten Strahlen eine zulässige Erklärung des Verhaltens.[1]) Eine mögliche und ausreichende Erklärung desselben liegt dagegen darin, dass den Strahlen selbst, welche bei verschiedenen Drucken erzeugt wurden, verschiedene Absorbirbarkeit zukommt.

Vergleichen wir nun den jetzt und den vorher gefundenen Werth des Absorptionsvermögens der Luft. Wir haben dazu die zweite Zeile der Tab. III zu wählen, denn es war in den vorhergehenden Versuchen (wie in allen noch zu beschreibenden, wo nichts anderes bemerkt) die Funkenlänge constant gleich 2,8 cm gehalten und dasselbe Entladungsrohr benutzt worden. Wir finden die Uebereinstimmung der beiden Resultate, 3,40 und 3,43 (Tab. I), besser als sie zu erwarten war, sehen also die über den Intensitätsverlauf gemachten Grundannahmen (1) insoweit bestätigt.

4. Die Absorptionsvermögen einer grösseren Anzahl von Gasen von gewöhnlichem Drucke habe ich mit dem nun bekannten Absorptionsvermögen der atmosphärischen Luft verglichen in der Weise, dass die Grenzlagen eines phosphorescenzfähigen Schirmes, in welchen er eben noch sichtbar aufleuchtete, aufgesucht wurden in dem betreffenden Gase und unter sonst möglichst unveränderten Umständen in Luft. Sind bez. G und L die beiden so bestimmten Strahlenlängen, g das Absorptionsvermögen des Gases, l das der Luft, im übrigen die Bezeichnungen die früheren, so hat man im Gase

$$i = J_0 \frac{e^{-gG}}{G^2},$$

in der Luft

$$i = J_0 \frac{e^{-lL}}{L^2},$$

also das Absorptionsvermögen des Gases:

$$g = \frac{2}{G} \log \frac{L}{G} + l \frac{L}{G}.$$

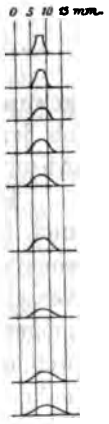
1) Vgl. l. c. p. 257.

Zur Ausführung der Versuche war senkrecht an die nsterwand ein 30 cm langes, 3 cm weites Glasrohr gekittet, ı welchem die Luft durch viertelstundenlanges Durchleiten ı zu untersuchenden Gases verdrängt werden konnte. In dem hre war der phosphorescenzfähige Schirm von aussen her t Hülfe eines Magneten verschiebbar.[1]) Es wurde zunächst Grenzlage des Schirmes fünfmal in Luft aufgesucht, dann, ch vollendeter Gasfüllung und bei noch weiter durchömendem Gase zehnmal in dem Gase, schliesslich, nachn das Gas wieder entfernt worden war, wieder fünfmal in ft. Die Mittelwerthe der gemessenen Entfernungen vom nster finden sich unter L und G in der folgenden Tab. IV

Tabelle IV.

Verschiedene Gase bei atmosphärischem Drucke.

Gase		Dichte (Mol.-Gw.) M	Strahllänge in Luft L	Strahllänge im Gase G	Absorpt.-Verm. g	$\frac{g}{M}$	Spaltbild
			cm	cm	cm^{-1}		
			4,28	23,80	0,473		
			4,33	24,50	0,463		
ff	H_2	2,00	3,75	19,74	0,483		
				Im Mittel	0,473	0,237	
s	CH_4	15,97	3,90	6,30	1,97	0,124	
k	NH_3	17,01	4,23	5,56	2,51	0,148	
rd	CO	27,92	4,24	4,26	3,40	0,122	
Gas	C_2H_4	27,94	4,52	4,23	3,70	0,132	
	N_2	28,02	5,03	5,40	3,18	0,113	
t		28,88			3,42	0,118	
	O_2	31,92	4,75	4,15	4,01	0,126	
asserst.	H_2S	33,98	3,92	3,27	4,22	0,124	
ure	CO_2	43,89	5,60	3,95	5,04	0,115	
l	N_2O	43,98	4,03	3,17	4,49	0,102	
e Säure	SO_2	63,90	4,33	1,93	8,51	0,133	
					Im Mittel	0,133	



1) Der Apparat gleicht einem l. c. p. 249 u. Taf. IV Fig. 8 daselbst enauer beschriebenen.

eingetragen. Daneben stehen unter g die daraus berechneten Absorptionsvermögen. Die Gase sind nach zunehmender Dichte M geordnet, nahezu gleich dichte Gase durch Klammern verbunden.

Man ersieht, dass wie die Dichten so auch die Absorptionsvermögen eine zunehmende Reihe bilden, bis auf Unregelmässigkeiten innerhalb der nahezu gleich dichten Gase. Diese Unregelmässigkeiten scheinen etwas grösser zu sein, als sie nach der Uebereinstimmung wiederholter Messungen an demselben Gase zu erwarten wären, doch sind die Schwierigkeiten, genau dieselbe Art von Kathodenstrahlen immer wieder in gleicher Intensität zu erzeugen, zu gross, als dass die angewandte Methode Aussicht hätte, unzweifelhaft zu entscheiden, ob jene gleich dichten Gase thatsächlich etwas verschiedene Absorption besitzen.

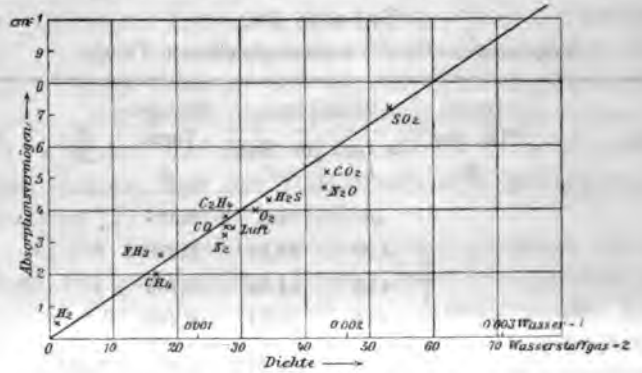


Fig. 1.

Bildet man den Quotienten g/M aus Absorptionsvermögen und Dichte für jedes einzelne Gas, so findet man nahezu constante Grössen, wie in der vorletzten Spalte der Tabelle verzeichnet. Die Dichten als Abscissen, die Absorptionsvermögen als Ordinaten aufgetragen ergeben eine Punktreihe, welche einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden sehr nahe liegt (vgl. Fig. 1). Relativ die grösste Abweichung zeigt hierbei das Wasserstoffgas. Es ist mir nicht gelungen diese Abweichung auf Unvollkommenheiten der Methode zurückzuführen; es scheint hier eine bestimmte Andeutung dafür vorhanden, dass das Absorptionsvermögen ausser durch die

Dichte auch noch mitbestimmt sei durch die besondere Natur des Mediums. Ich vermuthete anfangs, dass geringe Verunreinigungen des benutzten Wasserstoffgases mit viel dichteren Gasen das grosse Absorptionsvermögen desselben verursacht hätten, aber aus besonders reinen Materialien bereitetes und durch geeignete Waschflüssigkeiten besonders vorsichtig gereinigtes Gas gab wieder nur die gleichen Resultate. So entspricht die zweite und dritte Zeile der Tabelle dem besonders gereinigten Gase, die erste dem vielleicht weniger reinen; man bemerkt keinen Unterschied.

Der Mittelwerth der drei für Wasserstoffgas erhaltenen Werthe des Absorptionsvermögens, 0,473, stimmt sehr befriedigend überein mit dem früher (2) in ganz anderer Weise gefundenen, 0,479 (Tab. II), was wiederum unsere Grundannahmen rechtfertigt.

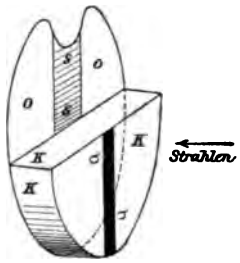


Fig. 2.

Es schien mir von Interesse, auch diejenige verdichtete Form des Sauerstoffgases zu prüfen, welche man als Ozon kennt. Durch ausgiebige Entladungen in einer gewöhnlichen Ozonisirungsröhre sehr stark ozonisirtes Sauerstoffgas wies jedoch keinen sicher bemerkbaren Unterschied auf gegen nicht ozonisirtes. Man weiss indessen, dass der Ozongehalt solchen Gases nicht allzugross ist, und er hätte müssen nahe an 20 Proc. oder mehr betragen um der Dichtenänderung entsprechend sicher bemerkbar zu werden.

Es war bei diesen Versuchen über die Absorption der Gase zugleich auch Vorkehrung getroffen, ein Urtheil über deren Trübung zu gewinnen. Der phosphorescenzfähige Schirm hatte dazu die Einrichtung, welche Fig. 2 zeigt. Der obere Theil *oo* des Schirmes dient nur zum Aufsuchen der Grenzlage, er ist wieder mit Aluminiumblatt und dem schattenwerfenden Stege *ss* belegt. Die untere Hälfte des Schirmes dagegen soll zur Untersuchung der Trübung dienen. Sie ist dazu an der dem Fenster zugewandten Seite durch passend zusammengefügte undurchlässige Metallbleche *kk* zu einer halbcylinderförmigen Kammer vervollständigt. Die Vorderwand dieser Kammer lässt die millimeterbreite Spalte $\sigma\sigma$ frei, durch

welche die Kathodenstrahlen treten müssen um zur phosphorescenzfähigen Hinterwand zu gelangen, woselbst sie ein Bild der Spalte entwerfen. Die Breite und Verwaschenheit dieses Bildes lässt die Trübung des Gases beurtheilen. Damit die Kammer leicht mit dem Gase sich fülle, waren noch einige andere kleine Oeffnungen in deren Wänden angebracht, und eine auf den Schirm aufgetragene Scale erleichterte die Bestimmung der Breite des Spaltbildes. Die Helligkeitsvertheilung der Spaltbilder in den verschiedenen Gasen findet sich in der für Spectrallinien üblichen Weise graphisch dargestellt in der letzten Columne der Tab. IV. Die Spalte selbst stand dabei stets 10 mm vom Fenster ab, der auffangende Schirm 5 mm weiter, also 15 mm vom Fenster. Man sieht, dass mit der Absorption zugleich auch die Trübung der Gase mit zunehmender Dichte regelmässig zunimmt, unabhängig von der stofflichen Beschaffenheit des Gases.[1]) Diese Thatsache wurde übrigens schon früher festgestellt durch eingehendere Versuche an einer geringeren Zahl von Gasen (H_2, N_2, Luft, O_2, CO_2, SO_2) in gewöhnlichem und verdünntem Zustande.

Fassen wir die für die Absorption und die für die Trübung der Gase gefundenen Resultate zusammen, so können wir sagen, dass die Ausbreitungsweise einer bestimmten Art von Kathodenstrahlen in einem Gase in erster Annäherung vollständig bestimmt ist durch dessen Dichte; zwei verschiedene gasförmige Medien, welche der Bedingung genügen (bei gleicher Temperatur) gleich dicht zu sein, sind den Kathodenstrahlen gegenüber in nichts voneinander verschieden.

Feste Medien.

5. Zunächst untersuchte ich die Absorption im Aluminium. Es wurden hierzu Blätter dieses Metalles zwischen Fenster und Schirm in freier Luft eingeschoben und wieder die Entfernung des Schirmes vom Fenster aufgesucht, bis zu welcher er eben noch sichtbar erleuchtet wurde. Sei diese Entfernung r, dieselbe ohne Zwischenschiebung der Metallschicht R, δ die

1) Vielleicht reihen sich auch die festen Medien hier ein; die Metalle wenigstens wurden von Hertz sehr trübe gefunden (Ges. Schriften 1. p. 358), entsprechend ihrer grossen Dichte.

Dicke der Schicht, dann ist in der früheren Bezeichnungsweise ohne Metallschicht

$$i = J_0 \frac{e^{-lR}}{R^2},$$

mit der Metallschicht

$$i = J_0 \frac{e^{-lr - a\delta}}{r^2},$$

also das Absorptionsvermögen des Metalles:

$$a = \frac{1}{\delta}\left[l(R - r) + \log \frac{R^2}{r^2}\right].$$

In dieser Weise wurden Aluminiumblätter von sehr verschiedener Dicke untersucht. Zuvor aber prüfte ich, ob es gleichgültig sei für die Grenzlage des Schirmes, an welcher Stelle zwischen ihm und dem Fenster die Aluminiumschicht eingeschoben wird. Diese Forderung unserer Formeln traf in der That zu; im Besonderen war es gleichgültig, ob die Aluminiumschicht ganz dicht am Fenster oder ganz dicht am Schirme anlag.[1])

Die Resultate der Versuche an verschieden dicken Aluminiumschichten waren nun die in der folgenden Tabelle verzeichneten. Die Dicken δ sind dabei nach Gewicht und Fläche der Blätter unter Annahme der Dichte 2,70 berechnet; die Strahllängen r und R sind Mittelwerthe wiederholter abwechselnder Einstellungen.

Tabelle V.

Aluminium.

Absorbirende Schicht		Dicke derselben δ	Strahllängen R	Strahllängen r	Absorpt.-Verm. a	Durchgelassener Bruchth. $e^{-a\delta}$	Funkenlängen
		mm	cm	cm	cm^{-1}		cm
Mittelstarke Alum.-Folie (Fensterdicke)	1 fach	0,00276	6,01	5,30	9700	$^1/_{15}$	3,2
	2 „	0,00552	6,37	5,43	6400	$^1/_{35}$	3,4
	4 „	0,01104	7,0	5,0	6800	$^1/_{1820}$	3,2
	8 „	0,02208	6,08	2,45	6500	$^1/_{1550000}$	3,2
Starke Aluminium-Folie	1 „	0,00424	5,50	4,60	8100	$^1/_{31}$	3,1
	2 „	0,00848	5,83	4,17	7500	$^1/_{575}$	2,9
	4 „	0,01696	4,6	2,1	6000	$^1/_{25100}$	2,5
	8 „	0,03392	6,6	1,4	6200	$^1/_{1200000000}$	3.1

1) Der phosphorescenzfähige Schirm wird als schon mit einem gewöhnlichen Aluminiumblatte belegt vorausgesetzt, anderenfalls Täuschung durch Reflexion des Phosphorescenzlichtes nicht ausgeschlossen wäre.

Man ersieht zunächst aus der vorletzten Spalte wie sehr verschieden durchlässig die einzelnen benutzten Schichten waren. Dennoch ergaben sie alle so nahe denselben Werth für das Absorptionsvermögen a, als es erwartet werden kann; die Grundannahmen erweisen sich also wieder als bestätigt. Die vorhandenen Unterschiede der Werthe von a finden ihre genügende Erklärung in der Schwierigkeit, die vorausgesetzte Constanz der Anfangsintensität einzuhalten. Am wenigsten genau sind die mit den dünnsten Schichten erhaltenen Resultate, wegen der Kleinheit des Werthes von $R-r$. Es erscheint gleichgültig, aus wie vielen Blättern die absorbirende Schicht zusammengesetzt war; eine etwaige Oberflächenabsorption oder ein Einfluss von Reflexionen an den Grenzflächen gibt sich nicht zu erkennen.

Es ist zu bemerken, dass die einzelnen Versuche (Zeilen) der Tabelle mit verschiedenen Arten von Kathodenstrahlen ausgeführt wurden, denn es war die Luftverdünnung und daher die Potentialdifferenz zwischen den Electroden des Entladungsrohres nicht in jedem Versuche dieselbe gewesen. Sie findet sich in der letzten Spalte der Tabelle angegeben, bemessen durch Funkenlängen. Den kürzeren Funkenlängen entsprechen Kathodenstrahlen, welche von Luft stärker absorbirt werden (3); die für Aluminium gefundenen Absorptionsvermögen erscheinen dagegen unabhängig von der Funkenlänge, wie man findet, wenn man sie nach aufsteigenden Funkenlängen ordnet. Hieraus folgt, dass Kathodenstrahlen, welche in Luft stärker absorbirt werden als andere, auch in Aluminium stärker absorbirt werden und zwar sehr nahezu im selben Verhältnisse stärker. Denn unser Verfahren ist im wesentlichen eine Vergleichung der Absorption im Aluminium mit der in Luft.[1]) Dies Resultat rechtfertigt es a posteriori, dass bei der Berechnung der Tabelle dem Absorptionsvermögen der Luft durchweg derselbe Werth $l = 3{,}42\,\mathrm{cm}^{-1}$ beigelegt wurde und weiterhin, dass wir nun sämmtliche erhaltene Werthe des Absorptionsvermögens des Aluminiums — oder deren Mittelwerth — als für diejenige besondere Art von Kathodenstrahlen

1) Das logarithmische Glied in der Formel für a ist in allen Fällen klein gegen das andere.

geltend ansehen, welcher in Luft das angegebene Absorptionsvermögen zukommt.

Wir finden somit das Absorptionsvermögen des Aluminiums 7150 : 3,42 = 2090 mal so gross als das der Luft. Die Dichte des Aluminiums ist die 2,70 : 0,00123 = 2200fache der Luft. Die Absorption im Aluminium ist also sehr nahe diejenige, welche nach dem Früheren (2) für irgend ein Gas von der Dichte des Aluminiums zu erwarten wäre; wir finden die Proportionalität zwischen Dichte und Absorptionsvermögen über den veränderten Aggregatzustand hinaus fortgesetzt.

6. Diese Uebereinstimmung wird man freilich erst dann für mehr als zufällig halten, wenn sie bei einer Reihe anderer fester Körper wiederkehrt. Dies zu zeigen, genügt nunmehr der Nachweis, dass verschiedene feste Medien unter sich und mit dem Aluminium verglichen wieder proportional ihrer Dichte absorbiren.

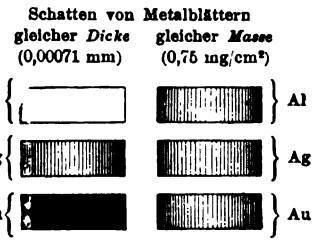


Fig. 3a. Fig. 3b.

Vergleichen wir zunächst einige Metalle miteinander. Durch Uebereinanderlegen einer geeigneten Auswahl von Metallblättern, deren Dicke durch Wägung bestimmt worden war, stellen wir uns vier Streifen her von genau gleicher Dicke aus Aluminium, Kupfer (unechtem Blattgold), Silber und Gold. Diese vier Streifen legen wir nebeneinander auf einen phosphorescenzfähigen Schirm und bestrahlen ihn von dieser Seite her. Es zeigt sich auf der anderen Seite ein ganz zarter Schatten des weniger dichten Aluminiums, ein viel deutlicherer des dichteren Kupfers, ein noch viel schwärzerer des noch dichteren Silbers, endlich ein ganz schwarzer Schatten des sehr dichten Goldes (vgl. Fig. 3a, bei der Herstellung von deren Originale der phosphorescenzfähige Schirm durch eine photographische Platte ersetzt war).[1]) Nun wählen wir in einem zweiten Versuche die Blätter so, dass sie, statt gleich

1) Die Figuren 3a und b geben im wesentlichen den Anblick von Copien der Negative, sie geben daher auch den Anblick des phosphorescenzfähigen Schirmes.

dick zu sein, gleich schwer sind bei gleicher Fläche. Schatten sind nun nicht mehr mit Sicherheit voneinande unterscheiden (vgl. Fig. 3b). Gleiche Massen absorbiren gleich viel Kathodenstrahlen. Dies ist aber wieder nur andere Form der Aussage, dass Absorptionsvermögen Dichte einander proportional sind; denn es sind bei glei Masse auf gleicher Fläche die Dicken δ der Schichten ur kehrt proportional deren Dichten, also der hindurchgelas Bruchtheil der Intensität, $e^{-a\delta}$, dann und nur dann der glei wenn das Absorptionsvermögen a proportional der Dichte

7. In feineren Versuchen nach dem gleichen Plane l ich neben Metallen auch noch andere feste Medien jedes zeln mit dem Aluminium verglichen. Es war hierzu phosphorescenzfähige Schirm zunächst auf seiner ganzen Fl mit einem gewöhnlichen Aluminiumblatte belegt, um die flexion des Phosphorescenzlichtes überall gleichmässig machen. Darauf kam die zu untersuchende Schicht zu lie sagen wir Silberfolie, sodass sie den halben Schirm bedec die andere Hälfte wurde mit Aluminiumfolie belegt, wobe geradlinigen Kanten der beiden Schichten dicht aneina schlossen. Die Dicke der Aluminiumschicht wurde nun d wiederholtes Hinzufügen bez. Wegnehmen immer dünn zuletzt der dünnsten Blätter solange variirt, bis bei Bestrah eine Grenzlinie der beiden verschiedenen Schichten in d Schatten nicht mehr zu erkennen war. So wurde zu j zu untersuchenden Schicht eine gleich durchlässige Alumin schicht aufgesucht und es gelang dies sehr zufriedenstell selbst bei schon recht dicken Schichten machte das Hi fügen oder Wegnehmen eines gewöhnlichen Aluminiumbl sich noch gut bemerkbar.

Diese Versuche haben die Proportionalität von Absorpti vermögen und Dichte als erste Annäherung wieder bestä und zwar auch bei Körpern, welche so verschieden sind den Metallen wie Papier, Glas, Collodium, Glimmer; sie h aber auch unzweifelhaft gezeigt, dass kleine Abweichu von jener Proportionalität in der That bestehen. Diese weichungen scheinen auch verschieden auszufallen je nach Art der benutzten Kathodenstrahlen. Denn es fand manchmal, dass zwei auf gleiche Durchlässigkeit gebra

ıichten wieder deutlich verschiedene Schatten warfen, wenn Gasdruck im Entladungsrohre sich geändert hatte. Ich ›e diese letztere Erscheinung nicht besonders untersucht, ıdern mich darauf beschränkt, stets so genau als möglich selbe Art von Kathodenstrahlen zu erzeugen, welche bisher der Hauptsache benutzt wurde und welche durch die ınkenlänge 2,8 cm an dem angewandten Apparate oder durch s Absorptionsvermögen 3,42 cm^{-1} in der Luft zu kenn-ichnen ist.

Im einzelnen waren die Resultate dieser Versuche die lgenden. Es erwiesen sich als gleich durchlässig:

Tabelle VI.

a) Blattmetall und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Blattmetalles	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000303	0,00128	4,23
0,000455	0,00138	3,03
0,000916	0,00238	2,60
0,000702	0,00262	3,67
0,00281	0,00908	3,23
	Im Mittel	3,35

Verhältniss der Dichten 8,90 : 2,70 = 3,30.

b) Silber und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Silbers	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000175 (1)	0,00081 (1,8)	4,60
0,000368 (2)	0,00180 (5,5)	4,89
0,000552 (3)	0,00237 (7,2)	4,28
0,001104 (6)	0,00482 (14,7)	4,37
0,00207 (11,8)	0,00872 (17)	4,22
0,00206 (1)	0,00942 (4)	4,57
0,00210 (12)	0,00970 (20)	4,62
	Im Mittel	4,507

Verhältniss der Dichten 10,5 : 2,70 = 3,89.

c) Gold und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Goldes	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000652	0,00525	8,05
0,00135	0,01035	7,67
0,001304	0,01043	8,00
0,001956	0,01440	7,36
	Im Mittel	7,77

Verhältniss der Dichten 19,3 : 2,70 = 7,15.

Die dritte Spalte gibt jedesmal an, wieviel mal so dic
die gleich durchlässige Aluminiumschicht war, als die unter
suchte Metallschicht.

Beim Blattmetalle (Kupfer mit etwas Zink) ist die Ueber
einstimmung der Dickenverhältnisse in den einzelnen Versuche
(Zeilen der Tabelle) nur wenig befriedigend; es rührt die
daher, dass die benutzten Schichten ersichtlich sehr ungleich
mässig in ihrer Dicke waren; es scheint schwer zu sein, die
Metall gleichförmig auszuschlagen. Der Mittelwerth der Ver
hältnisse, 3,35, stimmt übrigens sehr gut überein mit der
Verhältnisse der Dichten des Metalles und des Aluminium
3,30 die gleich durchlässigen Schichten sind somit, soweit d
Genauigkeit der Beobachtung geht, in der That von gleich
Masse bei gleicher Fläche. Es ist zu bemerken, dass di
Resultat nicht beeinflusst wird von den zur Berechnung d
Dicken benutzten Dichtenangaben; denn die Massen der Fläche
einheit der Blätter, auf welche es allein ankommt, wurd
direct mit Hülfe der Waage und des Maassstabes bestimm
Die Kenntniss der Dichten wäre überhaupt entbehrlich;
genügte die Vergleichung der Massen; nur der besseren A
schaulichkeit wegen zog ich es vor, statt der Massen die a
denselben mit Hülfe der angegebenen Dichten[1]) berechnet
Dicken der Blätter anzugeben. Das Absorptionsvermögen d
unechten Blattgoldes ergiebt sich nun als das 3,35fache d
Aluminiums (Tab. V), also gleich 23800 cm^{-1}.

Befriedigendere Resultate waren bei den sehr gleic

1) Für die Dichte des Blattmetalles ist die von gehämmertem Kup
gesetzt.

issigen Silberschichten zu erhalten (Tab. VI, b). Es wurden her hier die benutzten Blätter fast durchweg einzeln sorgltig ausgewogen auch dann, wenn sie aus demselben grösseren latte geschnitten waren, und es wurde bei der Beobachtung r Schatten mit den vier Kanten der Blätter gewechselt, um ngleichmässigkeiten möglichst zu eliminiren. Hier nun erebt sich unzweifelhaft eine Abweichung von der Proportioalität zwischen Absorptionsvermögen und Dichte; es sind immtliche Dickenverhältnisse deutlich grösser als die Verältnisse der Dichten. Es ist in der Tabelle den Dickenngaben auch noch die Angabe der Anzahl der Blätter (in lammern) beigesetzt, aus welchen die einzelnen untersuchten chichten bestanden; Bruchtheile sind dabei durch Schätzung rhalten, wenn ein ganzes beigefügtes dünnstes Blatt den vorer etwas zu hellen Schatten schon etwas zu dunkel werden ess. Man bemerkt keinen Einfluss der Blätterzahl auf das esultat, ebensowenig einen solchen der in der Tabelle von ben nach unten zunehmenden Dicke selbst; Widersprüche egen die Grundannahmen erheben sich also auch hier nicht. as Absorptionsvermögen des Silbers wird gleich dem 4,507chen des Aluminiums also gleich 32200 cm^{-1} gefunden.

Auch beim Golde (Tab. VI, c) ergiebt sich eine kleine bweichung des Dicken- vom Dichtenverhältnisse und zwar n gleichen Sinne wie beim Silber. Das Absorptionsvermögen es Goldes ist als das 7,77fache des Aluminiums gleich 5600 cm^{-1}.

Mit nichtmetallischen festen Medien wurden die folgenden esultate erhalten:

Tabelle VII.

Substanz	Masse der Flächeneinh. d. Substanz s	Masse der Flächeneinh. d. Alumin. a	Dichte der Substanz d	Absorptionsverm. $\frac{a}{s} \cdot \frac{d}{2{,}70} \cdot 7150$
	mg/cm_2	mg/cm^2	g/cm^3	cm^{-1}
ollodiumhaut	1,04	1,24	1,10	3310
eidenpapier	2,05	1,60	1,30	2690
las	1,75	2,09	2,47	7810
luminium	—	—	2,70	7150
limmer	3,16	3,00	2,80	7250

Es sind hier unmittelbar die Massen s und a der gleich durchlässigen Schichten, bezogen auf die Flächeneinheit, neben einander gesetzt; dieselben sind wieder nahezu gleich und mit entsprechender Annäherung steigen die in der letzten Spalte verzeichneten Werthe der Absorptionsvermögen mit den danebenstehenden Dichten trotz der gänzlichen Verschiedenheit der Substanzen. Die benutzten Schichten waren unter vielen als besonders gleichmässig in ihrer Dicke ausgewählt; die Werthe von s und a sind durch sorgfältige Wägung und Ausmessung der etwa quadratcentimetergrossen Blättchen bestimmt, beim Glase auch auf optischem Wege controllirt. Die Dichte d des Glases und der Collodiumhaut wurde besonders ermittelt, letztere durch Herstellung eines Gemisches aus Glycerin und Wasser, in welchem das Häutchen luftfrei eben schwebte. Die Dichtenangaben beeinflussen übrigens nur den Werth des Absorptionsvermögens selber, nicht aber, wie schon oben bemerkt, den Quotienten aus diesem und der Dichte, welcher uns hier besonders interessirt.

8. Stellen wir nun schliesslich die gefundenen Absorptionsvermögen, die Dichten und die Quotienten beider für einige der untersuchten gasförmigen Körper und für sämmtliche untersuchte feste Körper in eine einzige Reihe zusammen. Es wird sich so am besten ersehen lassen, in wie weit der eingangs ausgesprochene Satz der Beobachtung entspricht.

Substanz	Absorptionsvermögen	Dichte	Abs / Dic
	cm^{-1}	g/cm^{-3}	$g^{-1}/$
Wasserstoffgas von 3,3 mm Druck (Tab. II)	0,00149	0,000000368	40
Atm. Luft „ 0,78 „ „ (Tab. I)	0,00416	0,00000125	33
Wasserstoffgas „760 „ „ (Tab. II u. IV)	0,476	0,0000849	56
Atm. Luft „760 „ „ (Tab. I u. III)	3,42	0,00123	27
Schwefl. Säure „760 „ „ (Tab. IV)	8,51	0,00271	31
Collodiumhaut (Tab. VII)	3310	1,10	30
Papier (Tab. VII)	2690	1,30	20
Glas (Tab. VII)	7810	2,47	31
Aluminium (Tab. V)	7150	2,70	26
Glimmer (Tab. VII)	7250	2,80	25
Unechtes Blattgold (Tab. VI a)	23800	8,90	26
Silber (Tab. VI b)	32200	10,5	30
Gold (Tab. VI c)	55600	19,3	28
		Im Mittel	32

Eine graphische Darstellung der Resultate in Cartesius'schen Coordinaten wäre kaum möglich. Versuchte man sämmtliche Substanzen neben die Gase von gewöhnlichem Druck in Fig. 1 einzufügen, so würden den verdünnten Gasen einerseits Coordinaten von nahezu mikroskopischer Kleinheit entsprechen, den festen Körpern andererseits solche von Hectometerlänge, und doch würden diese Coordinaten sämmtlich Punkte bestimmen, welche der gezeichneten geraden Linie relativ ebenso nahe lägen, wie die in der Figur wirklich verzeichneten Punkte. Es sei noch besonders bemerkt, dass unser Resultat zunächst nur auf diejenige Art von Kathodenstrahlen sich bezieht, welche hier vorzugsweise benutzt worden ist.

5. *Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase; von H. Paalzow und F. Neesen.*

Einleitung.

Die Erwärmung der atmosphärischen Luft durch einzelne Batteriefunken hat schon Paalzow 1865 untersucht und die Resultate darüber[1]) mitgetheilt.

Später erschienen die Arbeiten von G. Wiedemann,[2]) von A. Naccari und M. Bellati[3]) und von E. Wiedemann,[4]) in denen die Erwärmung durch eine Reihe von electrischen Entladungen, sei es des Inductoriums oder einer Influenzmaschine, nicht allein in der Luft, sondern auch in anderen Gasen bei verschiedenen Drucken geschildert wird.

Da aber die erste electrische Entladung den Inhalt des Behälters, seine Ladung und die Electroden ändert, so gehen die der ersten Entladung folgenden nicht mehr unter den anfänglichen Bedingungen vor sich. Deshalb kann der Mittelwerth einer Reihe von Entladungen ein bedeutend anderer sein als der Beitrag jeder einzelnen Entladung. Es hat sich nun gezeigt, dass das von Neesen[5]) beschriebene Verdampfungscalorimeter empfindlich genug ist, um die bei *einer* Entladung eines Inductoriums oder eines geladenen Condensators entwickelte Wärme auch in verdünnten Gasen zu messen. Inzwischen ist das Studium des Verhaltens der Gase beim Durchgange electrischer Ströme wesentlich gefördert worden durch Anwendung constanter Batterien. Mit Hülfe einer nach Hittorf's Angaben construirten Tauchbatterie von 700 Elementen wurde daher auch die Erwärmung der Gase durch einen constanten Strom in den Bereich der Untersuchungen hineingezogen.

---

1) Paalzow, Pogg. Ann. **127.** p. 126. 1866.
2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 57. 1876.
3) A. Naccari u. M. Bellati, Beibl. **2.** p. 720. 1878.
4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880.
5) Neesen, Wied. Ann. **39.** p. 131. 1879.

Es stehen aber die Erwärmungen in so innigem Zusammenhange mit vielen anderen Wirkungen des Stromes, dass auch deren Untersuchung erforderlich wurde. Der vorliegende Aufsatz gibt nun I. die Ergebnisse der Versuche, von denen einige schon anderweitig gefundene Thatsachen bestätigen, andere (soweit es den Verfassern bekannt ist) Neues liefern, II. eine Theorie der wichtigsten Gesetze über Gasentladungen und III. im Anhang die Einzelheiten der Versuche.

I. Ergebnisse.

1. Q. Ist ein constanter Potentialwerth der ladenden Batterie gegeben gleich A, so beginnt eine Entladung in Gasen und Dämpfen erst bei einem bestimmten Druck p_o. Mit abnehmendem Drucke nimmt dann die Stromstärke zu, erreicht ein Maximum und fällt von demselben bis zu Null herunter. Diese drei ausgezeichneten Drucke sollen mit

$$p_o,\ p_m,\ p_u;$$

die ihnen entsprechenden Strommengen mit

$$Q_o,\ Q_m,\ Q_u$$

bezeichnet werden.

Fig. 1.

Was zunächst den Druck p_m betrifft, bei welchem die Strommenge ein Maximum wird, so ist dieser Werth bestimmt sowohl durch die Stromstärke, d. h. den Galvanometerwerth, als auch durch eine ihn begleitende Lichterscheinung. Der bei diesem Drucke hindurchgehende Strom erzeugt nämlich auf der Kathode eine Glocke mit umgebogenem Rande von bläulichem Licht (Fig. 1). Die beiden Electroden waren je 2 cm lang.

p_m vergrössert sich wenig mit der lichten Weite (d) der Röhre und, wenn der Abstand (l) der Electroden kleiner wird, gar nicht mit dem Potentialwerth A der ladenden Batterie.

Der Eintritt der Entladung findet bei um so höheren Drucken p_o statt, je stärker die ladende Batterie A, je weiter

das Rohr R und je geringer der Abstand (l) der beiden Electroden ist.

Die Entladung hört wieder auf bei einem Drucke p_u, der um so kleiner ist, je grösser A, je grösser d und je kleiner l ist.

Die Strommenge Q_m bleibt bei constanter Batteriestärke (A) dieselbe, unabhängig vom Querschnitt und der Länge der Röhre.

2. und 3. W und E. Die Erwärmung der Gase, gemessen durch die Calorimeterausschläge, ist bei verschiedenen Electricitätsquellen der Stromstärke Q *direct* proportional. Der Proportionalitätsfactor $c = W/Q$ ist für verschiedene Drucke verschieden; er ist beim Druck p_m (Druck der grössten Strommenge Q_m) ein Minimum und wird mit aufsteigendem und mit fallendem Drucke grösser.

Bei gegebenem Drucke wächst der Potentialwerth (E) auf den Electroden mit wachsendem Potentialwerth (A) der ladenden Batterie, nähert sich aber sehr bald einem Grenzwerthe.

Die Grössen W/Q und E sind vom Querschnitt der Röhre unabhängig. Bei Capillarröhren (von 2,5 mm an) sind die Verhältnisse für W/Q etwas anders, erstens insofern W/Q grösser, und zweitens weil in Capillarröhren W/Q für p_m unabhängig von der Länge der Röhre wird.

Die mit abnehmendem Drucke eintretende Aenderung in der Verschiedenheit der Erwärmung beider Electroden, die nämlich, dass bei geringerem Drucke an der negativen Electrode grössere Wärme entwickelt, wie an der positiven, während bei höheren Drucken das Umgekehrte gilt, hängt mit einer Aenderung der Lichterscheinung zusammen. Die grössere Ausdehnung des blauen negativen Lichtes charakterisirt diese Grenzen.

4. *Einwirkung von Q auf das Telephon.* Schaltet man in den Schliessungsbogen einer constanten Batterie von 700 Tauchelementen ausser dem Gasbehälter noch ein Telephon ein, so verhält sich dasselbe bei p_m meistens ruhig. Bei Aenderung dieses Druckes hört man im Telephon einen singenden Ton. Bei der Annäherung an p_u ist der Ton pfeifend, und in dem von Luft umgebenen Gasbehälter beobachtet man zwischen Anoden- und Kathodenlicht ein rosenrothes Lichtbündel, das bis zu den Wandungen des Behälters heranreicht.

5. *Schichtung des Lichtes.* Die Schichtenbildung in den

Gasen tritt nicht bei Q_m und p_m ein, sondern erst bei Verminderung des Druckes, also zwischen p_m und p_u.

6. *Einfluss des Inhaltes der Gasbehälter.* Wie Luft verhalten sich auch Sauerstoff und Wasserstoff und, was besonders wichtig für die Theorie der Entladung ist, auch der einatomige Quecksilberdampf.

Zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zeigt sich nur der Unterschied, dass namentlich zwischen p_m und p_u der Wasserstoff sehr stark, der Sauerstoff sehr wenig leuchtet.

7. *Ladung der Gasbehälter, Angaben von blanken und mit Glas umhüllten Sonden.* Unzweideutige Angaben über die Ladung des Behälters mit freier Electricität erhält man nur dann, wenn die eine Electrode des Behälters zur Erde abgeleitet ist.

Erfolgt kein Durchgang der Electricität, also bei der oberen oder unteren Grenze (p_o und p_u), so ist die Ladung der Röhre, wie es nicht anders zu erwarten ist, äusserst schwach.

Wenn der Durchgang des Stromes durch passende Druckveränderung erfolgt, zeigen sich auf den Behältern starke Ladungen, und zwar von demselben Zeichen wie das der ladenden Electrode.

Sonden, welche auch an dem in die Röhre hineinreichenden Theil mit Glas umhüllt, also von dem Rohrinnern isolirt sind, zeigen vor einer Entladung gar keine Electrisirung, aber starke Ladung, wenn der Stromdurchgang eingetreten ist. Das an die Sonden angelegte Electroskop erhält hierbei die der isolirten Electrode entsprechende Electricität. Der Electroskopausschlag schwindet nach Abschaltung der Batterie langsam, bei nackten Sonden sofort.

Die numerischen Werthe der Sondenladungen hängen von der Grösse (Breite und Länge) des in die Röhre eintauchenden Theiles der Sonden ab, sodass, je grösser dieser Theil, desto stärkere Ausschläge an dem mit der Sonde verbundenem Electrometer oder Electroskop auftreten.

8. *Einfluss des umgebenden Mediums.* Das die Entladungsröhre umgebende Medium äussert einen Einfluss hauptsächlich in dem Druckbereich, in welchem der Stromdurchgang schwerer erfolgt, also namentlich bei p_o und p_u. Der Einfluss ist um

so stärker je besser das umgebende Medium Electricität leitet. p_o wird durch Eintauchen der Röhre in leitende Flüssigkeiten erniedrigt, p_u heraufgesetzt. Auf p_m hat die Umgebung nur dann einen Einfluss, wenn die Grenzen für den Durchgang des Stromes sehr nahe liegen, also p_m von p_o nicht wesentlich verschieden ist.

Die Ableitung des umgebenden leitenden Mediums befördert den Einfluss des letzteren.

Die in die Entladungsröhre eingeführten Sonden zeigen stärkere Electricitäten, wenn die die Röhre umgebende leitende Flüssigkeit abgeleitet wird.

Von dieser leitenden Flüssigkeit oder von einem um die Röhre gelegten Stanniolring geht, wenn die Entladung durch die Röhre beginnt, ein starker Strom durch einen Ableitungsdraht zur Erde. Das Zeichen der abgeführten Electricität entspricht dem der isolirten Electrode des Gasbehälters.

Dem starken anfänglichen Strome folgt ein viel schwächerer dauernder, herrührend von der allmählichen Zerstreuung der auf der Oberfläche der Röhre entwickelten Electricität. Eine directe Ueberleitung des Stromes von den Electroden zur leitenden Umgebung längs der äusseren Oberfläche der Entladungsröhre findet hierbei nicht statt.

Die Stärke des Ableitungsstromes entspricht der Stärke des durch die Röhre gehenden Stromes.

Die Ableitung eingeführter Sonden zur Erde bewirkt wie die Ableitung eines leitenden, die Röhre umgebenden Mediums Erniedrigung von p_o und Erhöhung von p_u.

9. *Einfluss fremder electrischer Kräfte.* Reicht die electromotorische Kraft (A) einer Batterie nicht aus, um eine Entladung in dem Gasbehälter herbeizuführen, so kann dieselbe erzwungen werden selbst beim Druck der Atmosphäre durch äussere Kräfte (F), aber nur dann, wenn dieselben in dem Gase des Gasbehälters einen Funken erzeugen. Solche Funken werden auch durch Electrisirung der Röhre hervorgerufen.

Von den anderen Wegen, auf welchen solche Entladungen erzwungen werden können, wegen deren auf den Anhang verwiesen wird, verdient der folgende Beachtung.

Befindet sich das Gas in einer Glasröhre bei den Drucken p_o und p_u in labilem Gleichgewicht, sodass eine Entladung

noch nicht erfolgt, so genügt die *Annäherung* einer geriebenen Stange Siegellack, um die Entladung eintreten zu lassen. Es ist hier nicht die *statische* Electricität von Einfluss, sondern der Strom, welchen der bewegte electrische Körper erzeugt.

Schaltet man mehrere Röhren, von denen jede sich in dem labilen Zustande befindet, hintereinander in den Schliessungsbogen der Batterie (*A*), so genügt die Annäherung der geriebenen Siegellackstange an eine derselben, um die ganze Reihe von Röhren, selbst wenn sie durch meterlange Drähte voneinander getrennt sind, zu entzünden.

Diese äusseren Kräfte haben auf Q_m bei p_m keinen Einfluss.

10. *Verzweigung der Entladung zwischen Gas und Leitern.* Werden dem Stromdurchgang innerhalb der Entladungsröhre zwei Wege geboten, einer durch Luft, ein zweiter über einen festen oder flüssigen Leiter, so erfolgt die Entladung von p_o an zunächst nur durch den Leiter; etwa von p_m an geht plötzlich der grössere Theil der Entladung an dem Leiter vorbei durch das Gas vor sich; der durch den guten Leiter gehende Theil wird mit abnehmendem Drucke immer kleiner. Es gilt diese Art der Stromvertheilung für constante Batterien, für Inductionsapparate und Electrisirmaschinen.

Diese Thatsache spielt eine wichtige Rolle bei der Abzweigung des Stromes durch Sonden, welche um so mehr Strom aufnehmen, je breiter und länger sie sind.

Bei einer besonderen Röhre, die im Anhange näher beschrieben ist, zeigte sich, dass beim Auftreten des grünen Kathodenlichtes der durch den metallischen Leiter abgezweigte Theil bei weiterer Verdünnung wieder grösser wird.

Die Selbstinduction des Leiters spielt bei dieser Verzweigung keine Rolle.

11. *Einfluss der Zeit.* Bei p_o und p_u erfolgt oft der Stromdurchgang nicht sofort nach der Verbindung mit der Batterie, sondern nach einiger Zeit. In solchen Fällen sind die Entladungen bei diesen Grenzen sehr stark intermittirend, manchmal mit Zwischenräumen von Minuten. Umwenden der Stromverbindung in der Röhre erleichtert dann meistens den Stromdurchgang.

Die erste Entladung ist meist von grösserer Stärke als die darauf folgenden.

Umelectrisirung der Seitenelectroden nach Umkehr der Stromrichtung in der Entladungsröhre erfordert eine gewisse Zeit.

12. *Einfluss der Temperatur.* Aenderung der Temperatur hat keinen Einfluss auf die Entladung, wenn die Dichte hierbei ungeändert bleibt.

13. *Einfluss der Beleuchtung.* Ein Einfluss der Beleuchtung war nicht sicher aufzufinden.

Hypothese über den Durchgang der Electricität durch Gase.

Die in den Ergebnissen 1, 2 und 3 angeführten Thatsachen machen es unmöglich, den Durchgang der Electricität durch Gase in derselben Weise aufzufassen wie bei Metallen und electrolytischen Leitern; denn bei den Letzteren beginnt die Entladung bei der geringsten electromotorischen Kraft, die Wärmewirkung ist proportional dem Quadrat der Stromintensität und die Potentialdifferenz für ein gegebenes Stück des Leiters wächst mit der electromotorischen Kraft der wirkenden Batterie.

Die nun bei den Gasen gefundenen drei Thatsachen: Beginn der Entladung erst bei einer gewissen electromotorischen Kraft, die Wärmeentwickelung bei gewissen Drucken proportional der ersten Potenz der Stromintensität und die Constanz der Potentialdifferenz an den Enden der Electroden des Gasbehälters, auch wenn die electromotorische Kraft der treibenden Batterie beliebig erhöht wird, sind schwer vereinbar mit den Ideen einer Leitungsgüte oder eines Leitungswiderstandes der Gase.

Es gelingt aber die drei genannten Thatsachen aus einer Vorstellung abzuleiten, welche man wohl am deutlichsten ausgesprochen findet in der berühmten Arbeit von W. Siemens[1]): „Ueber die electrostatische Induction und über die Verzögerung des Stromes in Flaschendrähten.“ In dieser Arbeit wird die Ansicht ausgesprochen, „dass die electrische Polarisation der Molecüle eines Dielectricums ein von der Natur und Dichtigkeit des Körpers abhängiges Maximum nicht überschreiten kann, und dass ein Spannungs- und Polarisationsüberschuss

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 66. 1858.

durch eine von Licht- und Wärmeentwickelung oder chemische Action begleitete Bewegungserscheinung noch unbekannter Natur ausgeglichen oder übertragen wird."

Wendet man diese Vorstellung von Siemens auf den Durchgang der Electricität durch Gase an, so lassen sich manche dabei gefundene gesetzmässige und auch scheinbar unregelmässige Erscheinungen erklären.

Soll es überhaupt in irgend einem Medium zu einer Entladung der Electricität kommen, so muss derselben erst eine Vertheilung des Potentials von der einen bis zur anderen Electrode vorausgehen. Bei leitenden festen und flüssigen Körpern wird diese Vertheilung sehr schnell und bei der geringsten Potentialdifferenz zwischen den Electroden eintreten. Durch Gase dagegen wird erst dann eine Entladung möglich sein, wenn zunächst in jeder Molekel einer Molecülreihe zwischen den beiden Electroden ein Maximalwerth des Potentials hergestellt ist.

Einen solchen Entladungsvorgang zeigt schon eine Blitzröhre, bei der auch der Funkenübergang durch sämmtliche Stanniolblättchen erst nach einiger Zeit eintritt, und zwar dann, wenn die einzelnen Stanniolblätter sämmtlich bis zum Maximum der Polarisation geladen sind.

Auch bei der Entladung eines Blitzes wird man sich vorstellen müssen, dass derselbe durch eine vorangegangene Vertheilung der Electricität vorbereitet ist, und dass der Blitz selbst erst eintritt, wenn jedes Molecül des Blitzfadens eine gewisse Potentialdifferenz erreicht hat.

Zur Erläuterung des Vorganges sind noch geeigneter eine oder mehrere parallele Reihen von Metallkugeln, welche wie die Elfenbeinkugeln einer Percussionsmaschine an seidenen Fäden bifilar aufgehängt sind. Bringt man dieselben zwischen zwei kreisförmige Metallplatten, welche mit den Electroden einer Holtz'schen Electrisirmaschine verbunden sind, so geht auch bei ihnen die Electricität nicht eher durch, als bis jede Metallkugel eine bestimmte Potentialdifferenz erhalten hat. Dass diese Vertheilung von der chemischen Beschaffenheit abhängig ist, zeigt sich, wenn man statt der Metallkugelreihe Wachsperlen wählt, bei welchen der Durchgang auch noch erfolgt, aber nicht mehr in Form von Funken; bei kleinen

Kügelchen von Siegellack gelingt der Versuch überhaupt nicht mehr.

Bei den als Beispiel gewählten Vorgängen fand die Entladung zwischen Stanniolblättchen oder Metallkugeln durch die Luft statt, beim Durchgang der Electricität durch Luft oder Gase allein befinden sich die Gasmolecüle in Aether, von dem angenommen werden soll, dass er der Bewegung der Electricität kein Hinderniss in den Weg legt.

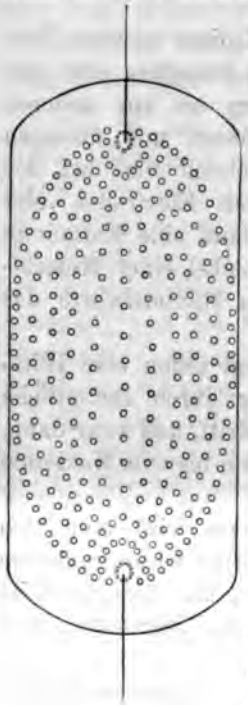


Fig. 2.

Wird nun die Zahl der in einer Reihe liegenden Molecüle bei einem bestimmten, mit p zu bezeichnendem Drucke des Gases n genannt und das Maximum der Polarisation jedes Molecüls e, so ist die Potentialdifferenz auf der ganzen Reihe von einer Elektrode bis zur anderen $E = n.e$.

Die Entladung kann daher nicht eher beginnen, als wenn A, der Potentialwerth der Electricitätsquelle, mindestens gleich E geworden ist.

Die durch die electromotorische Kraft E in der Molecülreihe erzeugte Strommenge Q ist gleich $e.c$, wenn mit c die Capacität eines Molecüls bezeichnet wird.

Wird der Druck p des Gases bei constantem A vermindert, so wird nicht allein in der ersten Reihe, sondern auch in den ihr benachbarten Reihen die Anzahl der Molecüle vermindert. Es erweitert sich daher das Stromgebiet, in welchem die Entladung stattfindet, in der Art, dass es umhüllt wird von Stromfäden, deren Molecülzahl gerade n beträgt (Fig. 1). Mit der Verminderung der Anzahl n in jeder Molecülreihe wird aber verbunden sein eine grössere Anzahl von Entladungen in der Secunde (z), sodass, wenn m die Zahl der durchströmten Gasfäden bezeichnet, schliesslich

$$Q = e \,.\, c \,.\, \sum_{1}^{m} z$$

ist. Die zu Q gehörige Wärmemenge W wird gleich

$$\frac{e^2}{2} \cdot c \cdot \sum_1^m n \cdot z,$$

wenn der Potentialwerth der einzelnen Molecüle bei der Entladung auf Null heruntergeht. Denn die Wärmemenge für die einmalige Entladung eines Molecüls ist $e^2 \cdot c/2$, folglich wird für je n Molecüle bei je z Entladungen in der Secunde obiger Ausdruck für alle m Stromfäden gelten.

Der Quotient W/Q wird gleich

$$\frac{e}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}.$$

Die vorgelegte Hypothese macht erklärlich und bringt in Zusammenhang folgende Thatsachen:

1. Die Entladung in Gasen beginnt erst, wenn bei gegebenem Drucke der Potentialwerth der Electricitätsquelle einen bestimmten Werth erreicht hat.

2. E und W/Q werden bei Vergrösserung des Potentialwerthes der ladenden Batterie constant, denn mit wachsendem A und constantem p wird n wachsen, bis es ein Maximum erreicht, welches von der Gasmenge, dem Abstand und der Form der Electroden abhängig ist. Dann ist $E = n_{(\max)} \cdot e$ und dieser Werth bleibt nun derselbe auch für immer höhere Werthe von A, die dann nur eine Vergrösserung von z bewirken.

Der Ausdruck

$$\frac{W}{Q} = \frac{e}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}$$

wächst ebenfalls mit A, wird aber auch, wenn n seinen constanten Maximalwerth erreicht hat, constant. Denn der Quotient

$$\frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}$$

wird, wenn n und damit m constant geworden sind, unabhängig

von z, sodass bei immer grösser werdendem A die Wärmemenge W proportional mit der Electricitätsmenge Q wächst.

3. Für Röhren von verschiedener Weite und Länge bleibt bei constantem A auch Q dasselbe; das folgt aus dem Ausdruck

$$Q = e \cdot c \sum_1^m z.$$

Ebenso hat Q in den verschiedenen Querschnitten desselben Rohres gleichen Werth.

4. W hat in verschiedenen Querschnitten desselben Rohres denselben Werth, wächst aber mit der Länge des Rohres. Es sind dies Folgerungen aus

$$W = \frac{e^2}{2} \cdot c \sum_1^m n z.$$

Die Ergebnisse, namentlich die Thatsache, dass die Menge Q für die erste Entladung in der Regel grösser ausfällt als für die nachfolgenden, machen es wahrscheinlich, dass die zum Maximum polarisirten Molecüle sich nicht vollständig entladen, sondern nur so weit, dass das Polarisationsmaximum e bis auf einen kleineren Potentialwerth e_1 heruntergeht. Die Ausdrücke für Strommenge und Wärmemenge sind dann:

$$Q = (e - e_1) \cdot c \sum_1^m z$$

und

$$W = \frac{e^2 - e_1^2}{2} \cdot c \cdot \sum_1^m n \cdot z$$

und der Quotient

$$\frac{W}{Q} = \frac{e + e_1}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n z}{\sum_1^m z}.$$

Von der chemischen Beschaffenheit des Gases könnten Q und W nur dann abhängen, wenn das Polarisationsmaximum e von Gas zu Gas sich änderte.

Die Thatsache, dass bei gewissen Drucken der Strom nur durch das Gas nicht aber durch Metalle und Electrolyte gleichzeitig geht, ist wahrscheinlich durch das Auftreten des Kathodenlichtes zu erklären.

Eine bedeutende Ladung von freier Electricität auf der

Oberfläche des Gasbehälters kann der vorgetragenen Theorie gemäss erst dann auftreten, wenn die erste Entladung hindurch gegangen ist.

Denn vor der Entladung befinden sich die Molecüle im Polarisationszustande, d. h. jedes Molecül hat beide Electricitäten in gleicher Menge, die nach aussen keine Wirkung ausüben können. Erst nach dem Durchgang der Electricität wird jedes Molecül einen Ueberschuss an freier Electricität haben, von der es einen Theil an den Behälter abgiebt.

Das äussere Medium kann nur dann einen Einfluss auf den Stromdurchgang haben, wenn es leitend und abgeleitet ist.

In diesem Falle befindet sich auf der inneren Röhrenwand die der ladenden Batterie entgegengesetzte Electricität, wodurch eine Verminderung der Strommenge hervorgerufen werden kann, wenn der Potentialwerth der ladenden Batterie nicht entsprechend erhöht wird.

Bewirken äussere electromotorische Kräfte von hohem Potentialwerth (F) in der Röhre eine Entladung, so wird dadurch ein Theil der Molecülreihe polarisirt, sodass die electromotorische Kraft der ladenden Batterie nun ausreicht, die *ganze* Reihe zu polarisiren und zur Entladung zu bringen. Dies spricht zu gleicher Zeit dafür, dass die Molecüle sich nach der Entladung nicht vollständig entladen.

Die Wärme wird nur dann einen Einfluss auf die Entladung ausüben, wenn durch dieselbe die Molecüle gelockert oder vollständig dissociirt werden; denn in diesem Falle kann sich e ändern, die Zahl der Molecüle und damit der Ausdruck

$$\sum_1^m nz \text{ und } \sum_1^m z.$$

Dass intensives Licht auf die Entladung irgend einen Einfluss haben könnte, dafür bietet die vorgetragene Theorie keine Anhaltspunkte.

Anhang

1. Beziehungen der Strommenge Q zum Druck.

Für die Versuche stand eine Tauchbatterie von 700 Chromsäureelementen zur Verfügung. Der Widerstand des einzelnen Elementes betrug ungefähr 12 Ohm, die electromotorische Kraft 2 Volt.

Von dem einen Pole der Batterie (B) führt (Fig. 2) ein Draht über ein Galvanometer (G) mit Spiegelablesung, dessen Ausschlag im Folgenden nur in den abgelesenen Scalentheilen angegeben wird, zu einem Commutator (K) aus Paraffin. Zu letzterem war eine Paraffinplatte genommen, die mit Quecksilber gefüllte, mehrere Centimeter weit auseinanderstehende Bohrungen hatte, sodass die Isolation hinreichend gut war und auch beim Wenden des Commutators ein für die Batterie schädlicher Kurzschluss ausgeschlossen blieb. Von dem Commutator führt ein Draht zu einem oder mehreren Widerständen (W) aus Jodcadmium, gelöst in Amylalkohol, und von diesen zu der an einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe sitzenden Entladungsröhre (R). Der Amylalkohol befindet sich bei den Widerständen (W) in einem zugeschmolzenen U-förmigen Glasrohr, an dessen beide Schenkel Glasrohrstücke zur Aufnahme von Quecksilber behufs Einführung der Stromverbindung angeschmolzen sind. Eingeschmolzene Cadmiumdrähte bilden die Brücke zum Amylalkohol. Wird letzterer nicht ganz luftdicht abgeschlossen, so stört sein unangenehmer Geruch, ausserdem tritt starke Verdunstung ein. In der gezeichneten Form haben sich die Widerstände bei ihrem dreijährigen Gebrauch sehr bewährt. Der zweite Pol der Batterie wurde fast immer zur Erde abgeleitet, ausserdem führte von ihm eine zweite Verbindung zum Commutator (K).

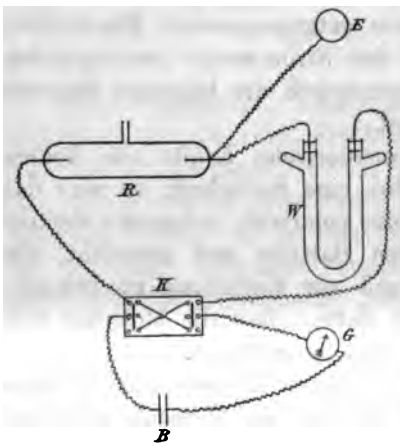


Fig. 3.

Gleichzeitig mit der Messung der Strommenge (Q), welche die Röhre durchsetzte, konnte eine Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden geschehen durch Anlegen der nicht mit der Erde verbundenen Electrode an die Nadel eines Quadrantenelectrometers, dessen eines Quadrantenpaar entfernt war, während das übrig gebliebene an der Erde lag.

Es wirkte somit die durch Influenz auf diesem Paar hervorgerufene Electrisirung. Nur durch diese Benutzungsweise konnten constante Ergebnisse erzielt werden.

Um die Röhren in verschiedenen, auch leitenden Hüllen untersuchen zu können, wurde die Zuleitung der Electricität mittels dünner, mit Quecksilber gefüllten Glasröhrchen bewirkt, welche über die Einschmelzdrähte angeschmolzen waren. Behufs Untersuchung des electrischen Zustandes im Innern der Entladungsröhren waren seitliche Sondendrähte eingeschmolzen, die theils vollständig frei in das Innere hineinragten, theils ganz von Glas umhüllt waren, sodass sie mit dem in R enthaltenen Gase direct in Verbindung treten konnten. Diese seitlichen Sonden hatten Verbindung entweder mit dem Electrometer oder einem Galvanoskop.

Galvanometerausschlag und das durch das Electrometer angezeigte Potentialgefälle entsprechen insofern einander, als bei derselben Röhre durch die Druckänderung in der Röhre (R) der Galvanometerausschlag sich in umgekehrtem Sinne wie der Electrometerausschlag ändert. Letzterer ist ein Maximum, wenn kein Strom durchgeht, also das Electrometer das ganze Gefälle der Batterie anzeigt. Beispiel für den conformen Gang

Gasdruck	Ausschlag	
	Galvanometer	Electrometer
4,62 mm	60	38
3,7	244	5,75
0,44	104	35

Der Unterschied in dem Maximum der Strommenge (Q_m), der beim Beginn der Entladung (Q_o) und beim Ende nach der Seite des geringsten Druckes (Q_u) spricht sich in folgenden Zahlen aus, wobei die Galvanometerausschläge bei der oberen und unteren Grenze (Q_o und Q_u) diejenigen sind, welche gerade vor dem gänzlichen Aufhören des Stromes beobachtet wurden.

Röhre mit zwei geraden 2 cm langen Aluminiumelectroden, Abstand etwa 2 cm.

	Druck p	Q
		in Luft eingetaucht
O	7,25 mm	247
M	7,0	251
U	0,84	57
		in Alkohol getaucht
O	4,62	60
M	3,7	243
U	0,4	104
		in Terpentin getaucht
O	3,8	226
M	2,92	129
U	0,24	41
		in Quecksilber getaucht
O	5,52	98
M	2,7	242
U	0,36	16

Um die Aenderung der Lage dieser ausgezeichneten Punkte O, M und U mit den Aenderungen des Durchmessers der Entladungsröhre und dem Abstande der Electroden zu verfolgen, sind Röhren benutzt worden, bei welchen die Electroden in Glasröhrchen eingekittet waren und mit diesen in der Entladungsröhre (R) verschoben wurden. Nur in der letzten der im Nachfolgenden angeführten Röhren war das wegen ihrer Enge nicht möglich. Die Electroden wurden hier direct eingekittet; doch betrug auch bei der weitesten Entfernung der Electroden die Länge des von der einzelnen Electrode in R hineinragenden Theiles noch 30 mm, wie bei den anderen Röhren.

Durchmesser der Röhre	Entfernung der Electroden	Druck für p_m	Druck für p_o
44 mm	34 mm	2,3 mm	27,1 mm
18	35	2	14,8
18	6	1,32	34,14
6	32	1,14	1,20
6	10	3,6	17,4
6	4,5	3,6	27,12
3,2	23	1,64	2,06
3,2	8		26,3
0,6	8	3	3
0,6	2,6	45,3	53,6
0,6	0,5	73—51	300—75
0,6	0,2	200	

Der Druck p_u war bei all diesen Röhren nicht mehr genau zu ermitteln, konnte zahlenmässig nur nach den Kolbenzügen geschätzt werden.

Den Abänderungen des Druckes entsprechen nicht vollkommen die Aenderungen der Strommenge. Für die Werthe der Strommengen bei den drei ausgezeichneten Punkten sollen nur Angaben wiedergegeben werden, die sich auf p_m beziehen, weil die Werthe bei p_o und p_u wegen der grossen Veränderlichkeit dieser Grenzen mit den Dimensionen der Röhre keine Anhaltspunkte für Vergleiche bieten können.

Durchmesser der Röhre	Entfernung der Electroden	Druck p_m	Strommenge Q_m
24	24 mm	1,36 mm	109—120
24	10,8	1,78	101
14	24	1,48	95—102
14	10,8	1,78	106
6	24	geht nicht	
6	10,8	3,48	99
4	24	geht nicht	
4	10,8	3,28	102

Die beiden folgenden Tabellen enthalten Werthe über Q in verschiedenen Röhren. Um letztere genau bei demselben Drucke zu vergleichen, waren alle an eine kreisförmig gebogenen Glasröhre angeschmolzen, die mit der Quecksilberpumpe in Verbindung stand. Die vom Inductor kommenden Drähte wurden nach einander an die einzelnen Röhren angelegt und zwar wiederholt in entgegengesetzter Reihenfolge erst von II bis VIII, dann rückwärts von VIII bis II.

Die Gestalt, Weite und Länge dieser Röhren sind auf p. 19 angegeben.

Q

p	II	IV	V	VII	VIII
0,54	80	52	53	75	70
1,00	70	129	87	108	109
1,54	117	141	112	126	136
2,94	131	145	125	140	156
3,46	130	149	131	165	152
4,90	124	149	147	167	148
16,96	88	139	111	168	119

p	II	IV	V	VII	VIII
0,26	59	32	0	0	0
0,90	49	140	100	120	117
1,68	134	147	128	148	150
1,84	138	151	127	151	157
2,36	151	141	166	122	137
3,18	159	141	168	158	147
3,68	155	141	166	129	144
4,34	150	135	161	95	153
5,04	136	154	145	168	157
5,58	130	161	134	177	156
6,12	120	162	146	174	155
7,34	110	157	141	185	141
8,02	124	160	105	143	149
9,26	73	152	84	53	138
11,32	91	150	161	161	117
15,84	89	144	154	176	114
17,66	80	142	152	172	114
19,20	91	129	135	173	94
22,16	89	138	105	170	92

2. Beziehungen für die entwickelte Wärme W.

Für die Messung der durch eine bestimmte Strommenge in R entwickelten Wärme dient die Versuchsanordnung nach Fig. 4. Es ist

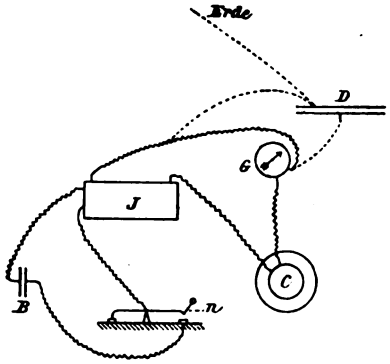


Fig. 4.

J ein Funkeninductor mittlerer Grösse,
G ein Galvanometer,
C ein Calorimeter,
n ein Telegraphenschlüssel,
B eine Batterie,
D ein Condensator.

Die Leitung ging von der secundären Spule des Inductors entweder direct über das Galvanometer nach der im Calorimeter befindlichen Entladungsröhre (R) und zurück zum Inductor oder auf dem punktirt gezeichneten Wege von dem Inductor nach R, Galvanometer und der einen Belegung des Condensators (D), während die andere Beleguug und das zweite Ende der secundären Spirale an Erde gelegt sind.

Der Schlüssel n arbeitet mit Quecksilberunterbrechung

und Wasserspülung. Beim Loslassen des Schlüssels erfolgt der zu messende Inductionsschlag.

Bei anderen Versuchen wurde die constante Batterie zum Laden eines Condensators benutzt. Zum Vergleich sind auch Messungen angestellt, bei welchen der Strom der constanten Batterie bestimmte Zeiten lang durch die im Calorimeter befindliche Entladungsröhre ging.

Der Galvanometerausschlag misst die Menge der durch R gehenden Electricität, während der Ausschlag des Aethertropfens im Calorimeter die durch diese Electricitätsmenge in R entwickelte Wärme angiebt.

Damit letztere möglichst rasch an das Calorimeter übermittelt wird, tauchte R ganz in das im inneren Gefäss des Calorimeters befindliche Quecksilber. Bei sehr dünnwandigen Röhren dauerte der Wärmeausgleich nur 4—5 Minuten. Die Temperaturerhöhung des Quecksilbers war so gering, dass der Verlust durch Ausstrahlung nicht in Rechnung gezogen werden konnte. Das Quecksilber in dem Calorimeter darf man nicht zur Zuleitung der Electricität benutzen, weil die Ladung desselben die Calorimeterangaben beeinflusste.

Das Calorimeter wird in Bezug auf seinen Wärmewerth ausgewerthet durch Beobachtung des Ausschlages, welcher sich beim Einführen von abgewogenen Platinstücken von bekannter Temperatur ergiebt. Für die Versuche der nachfolgenden Tabelle I entsprechen jedem Scalentheil Ausschlag 0,000553 (g-Cal.). Im Folgenden sollen indessen, da es zunächst auf den absoluten Werth der dem Ausschlage in Scalentheilen entsprechenden Wärme nicht ankommt, nur die erhaltenen Ausschläge direct angegeben werden.

Die Empfindlichkeit (1 Dan.) des Galvanometers ist bestimmt durch den Ausschlag für 1 Dan. bei 2000 S. E. Widerstand.

Ausser der im Calorimeter befindlichen Röhre wurden mehrfach in den Entladungsstromkreis noch andere Röhren eingefügt, damit dieselben, nacheinander in das Calorimeter eingebracht, sich stets unter vergleichbaren Umständen befinden, und namentlich, um Rückwirkungen des Condensators zu verhüten.

Von den im Nachfolgenden auftretenden Röhren hatten

I, II, III, IV und IX 3 mm lange weitere Endstücke zur Aufnahme der Electroden. Zwischen diesen Enden war eine Capillare von 2,3—2,5 mm innerem Durchmesser. Dieselbe hatte folgende Längen:

I	II	III	IV	IX
247 mm	76 mm	49 mm	20 mm	76 mm

Um Röhre I in das Calorimeter zu bringen, war dieselbe, doppelt umgebogen. In gleicher Weise war Röhre IX gebogen.

Die weiteren Röhren V—VIII waren cylindrisch mit folgenden Abmessungen. Als Länge ist der Abstand zwischen den Enden der kurzen (10 mm langen) Electroden gerechnet.

	V	VI	VII	VIII
Innerer Durchmesser	5 mm	9 mm	6 mm	10 mm
Länge	20	21	42	48

Um ein Bild des Versuchsganges zu entwerfen, welches gleichzeitig die Genauigkeit der Beobachtung wiedergiebt, sollen einige willkürlich herausgegriffene Versuche ausführlicher dargestellt werden.

In der Spalte t stehen die Zeiten der Ablesung des Standes n des Aethertropfens im Calorimeter. a bedeutet den Galvanometerausschlag, 1 Dan. die Empfindlichkeit des Galvanometers.

a) Versuche ohne Condensator.

1. Röhre I im Cal.; nur Röhre I im Stromkreis (Str.); Druck $p = 3{,}9$ mm.

t	n
45′	298
46′	297

Es erfolgte ein Schlag bei 10 Amp. primären Strom. $Q = 31$ (1 Dan. 213).

t	n
50′	305
51′	298

Eigenbewegung des Abschlusstropfens 1 Scalentheil (Sct.) in 1′ vor und 7 Scth. in 1′ nach dem Versuch, im Mittel 4 Scth. in 1′. Gesammtausschlag $W = 4.4 + 8 = 24$ Scth. für die Erwärmung durch einen Schlag. Wird die Empfindlichkeit des Galvanometers auf die als normal angenommene

von 187 reducirt und dann das Verhältniss von W/Q, also Ausschlag des Calorimeters für 1 Scth. Ausschlag des Galvanometers, bestimmt, so ist

$$\frac{W}{Q} = 0{,}88.$$

2. Röhre I im Cal., Röhre I und III im Stromkreis. Druck $p = 1{,}26$ mm.

t	n
34′	128
35′	121
36′	115

Ein Schlag, primärer Strom 10,9 Amp. $Q = 49$ (1 Dan. 145)

t	n
39	128
40	120
41	112

Eigenbewegung 6,5 Scth. in 1′ vor Versuch, 8 Scth. in 1′ nach Versuch, $W = 3 \cdot 7{,}3 + 13 = 34{,}9$

$$\frac{W}{Q} = 0{,}89 \text{ (reducirt auf } E \text{ 187).}$$

b) Versuche mit Condensator.

1. Röhre III im Cal., Röhre III im Str., Druck $p = 0{,}34$ mm.

t	n
7′	728
8′	735

Erster Schlag $Q = 140$ Scth. (1 Dan. 692)

t	n
14′	733
15′	740

Zweiter Schlag $Q = 138$ Scth. (1 Dan. 692)

t	n
19′	722
20′	728

Eigenbewegung für 1. 7 Scth. in 1′ vor Versuch, 7 Scth. in 1′ nach Versuch

$$W = 6 \cdot 7 + 2 = 44, \quad \frac{W}{Q} = 0{,}314;$$

für 2. 7 Scth. 1′ vor Versuch, 6 Scth. in 1′ nach Versuch

$$W = 4 \cdot 6{,}5 + 18 = 44, \quad \frac{W}{Q} = 0{,}319.$$

3. Röhre VI im Cal., Röhre VI im Str. Druck $p = 7$ mm

t	n
37′	440
38′	475

Erster Schlag $Q = 89$
Zweiter „ $Q = 138$ } (1 Dan. 281)
Dritter „ $Q = 134$
861

t	n
43′	451
44′	458

Eigenbewegung 35 Scth. in 1′ vor Versuch, 7 Scth. in 1′ nach Versuch

$$W = 5 \cdot 21 + 24 = 129, \quad \frac{W}{Q} = 0{,}357.$$

4.

t	n
22′	375
23′	375

Ein Schlag $Q = 112$ (1 Dan. 281)

t	n
29′	334
30′	334

Eigenbewegung Null

$$W = 40, \quad \frac{W}{Q} = 0{,}366.$$

Versuch 3 zeigt ein Beispiel solcher Versuche, bei welchen zur Erhöhung des Ausschlages mehrere Schläge hintereinander gegeben wurden. Zwischen den einzelnen Schlägen verstrichen meist 20 Sec., um das Galvanometer zur Ruhe kommen zu lassen.

A. *Verhältniss der entwickelten Wärme W zur Strommenge Q bei demselben Druck und der annähernd gleichen electromotorischen Kraft der Electricitätsquelle.*

In der folgenden Tabelle bedeutet i die Stärke des primären Stromes beim Inductionsapparat.

p	i	Q	W	W/Q	
			Versuch ohne Condensator.		
0,22	11,5	55	25	0,603	Rohr I im Cal., Rohr I und II im Stromkreis
0,22	12,9	92	36	0,662	
1,26	12	90	51,2	0,765	
1,26	10	41	23,8	0,751	Rohr I im Cal., Rohr I und IV im Stromkreis
1,26	12	43	25,5	0,797	

p	Q	W	W/Q	
	Versuche mit Condensator. 1 Mikrofarad.			
0,06	243 in 4 Schlägen	108	0,444	Rohr VI im Cal., Rohr VI im Stromkreis
0,06	119 in 3 Schlägen	53	0,445	Rohr VI im Cal., Rohr VI und VII im Stromkreis
2,9	165 in 3 Schlägen	94	0,570	Rohr II im Cal., Rohr II und VII im Stromkreis
2,9	88 in 5 Schlägen	48	0,578	Rohr II im Cal., Rohr II und I im Stromkreis
	Ladung zweier Condensatoren von zusammen 1,8 Mikrofarad durch constante Batterie.			
17,5	79 78 121 78 (4 Schläge hintereinander)	114	0,320	Batterie – 848 Volt
17,5	76 88 79 (3 Schläge hintereinander)	77	0,317	

Die Zahlen der Spalte W/Q zeigen die Proportionalität zwischen W und Q bei demselben Druck.

B. *Verhältniss der Stromwärme zum Druck und den Grössenverhältnissen der Entladungsröhre.*

Die folgenden Zusammenstellungen und die entsprechenden graphischen Darstellungen enthalten gleichzeitig das Material für die Abhängigkeit des Verhältnisses W/Q, also der bei derselben Strommenge in verschiedenen Entladungsröhren entwickelten Wärme vom Druck und Grössenverhältnissen der Entladungsröhre. Nachdem die Proportionalität zwischen W und Q für dieselbe Röhre bei gleichem Druck und derselben electromotorischen Kraft nachgewiesen ist, genügt es die Werthe von W/Q aufzuführen.

1. Versuch mit Inductionsapparat. Die Zahlen für W/Q sind Mittelwerthe aus einer grossen Zahl von Beobachtungen (3—31).

Tabelle I.

p	W/Q			
	I	II	III	IV
10,52	1,06		0,448	0,361
5,96	0,848	0,407		0,251
3,9	1,110	0,323	0,351	0,359
1,24	0,763	0,461	0,406	0,405
0,22	0,653	0,405	0,391	0,297
?	0,909	0,366	0,221	0,164

Diese Tabelle ist in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Die in Fig. 6 dargestellte Tab. II folgt auf den beiden folgenden Seiten. Hierbei bedeuten in Klammern stehende Zahlen die äussersten der in den Versuchen erhaltenen Werthe, aus denen die vor der Klammer stehenden Zahlen Mittelwerthe sind.

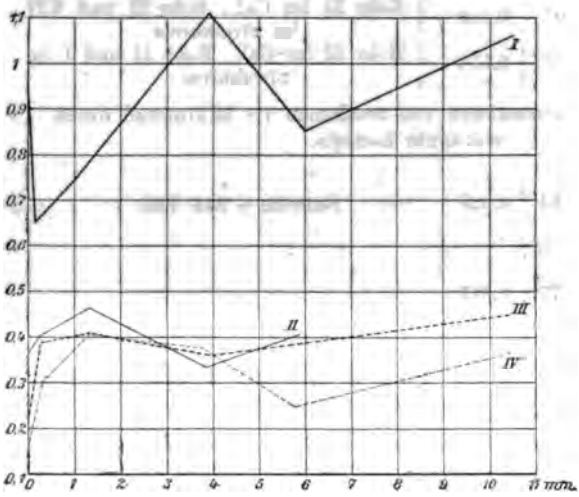


Fig. 5.

2. Versuche mit constanter Batterie (weite Röhre),

a) mit Condensator von 1 Mikrofarad

p	$\frac{W}{Q}$
31 mm	0,43
18,9	0,33
7,9	0,13
4,1	0,37
0,5	0,42

b. constanter Stromdurchgang der Batterie während 20 Sec.

p	$\frac{W}{Q}$
14,1 mm	6,5
4,78	4,5
1,8	5,9
0,4	6,2
24	7,5
11,4	5,5
3,8	5,5
1,7	5,5
0,3	6,1

Tabelle II.

Graphische Darstellung in Fig. 6.

p	II	IV	V	VI	VIa	VIII
50.11						0,95 (1—0,90)
42,90					0,58 (0,56—0,59)	
42,16				0,40 (0,45—0,36)		
30,26			0,34 (0,33—0,36)			
26,38						0,46 (0,40—0,52)
23,20				0,28 (0,26—0,29)		
17,90					0,48 (0,47—0,49)	
17,24		0,38 (0,35—0,47)				
15,54			0,23 (0,17—0,27)			
15,24	0,35 (0,29—0,39)					
12,72				0,22		0,43 (0,40—0,47)
12,50	0,34 (0,34—0,34)					
12,02		0,41 (0,39—0,42)				
10,8				0,21 (0,17—0,25)		
9,92	0,34 (0,34—0,34)					
9,84			0,26 (0,22—0,32)			
9,62			0,26 (0,25—0,27)			
6,68		0,27 (0,25—0,28)				
6,08			0,21 (0,18—0,22)			
6,34				0,21 (0,20—0,22)		
6,10				0,20 (0,19—0,21)		
6,54						0,44
5.42	0,31 (0,22—0,36)					
4,76				0,28 (0,27—0,28)		

p	II	IV	V	VI	VII	VIII
4,06				0,26 (0,16—0,30)		
3,92						0,33 (0,27—0,38)
3,82					0,28 (0,26—0,29)	
3,90				0,26 (0,23—0,29)		
3,98		0,36 (0,36—0,36)				
3,32	0,27 (0,26—0,27)					
2,52		0,34 (0,33—0,37)				
2,74	0,27 (0,22—0,30)					
2,18			0,32 (0,31—0,33)			
1,76				0,25 (0,21—0,30)		
1,98		0,27 (0,26—0,28)				
1,64	0,25 (0,21—0,26)					
1,46			0,45 (0,44—0,46)			
1,38						0,41 (0,40—0,42)
1,28				0,21 (0,20—0,22)		
1,22				0,24 (0,27—0,28)		
0,76	0,27 (0,27—0,27)					
0,96		0,31 (0,25—0,36)				
0,82		0,35 (0,34—0,35)				
0,70					0,22 (0,20—0,25)	
0,68			0,66 (0,61—0,60)			
0,48						0,42 (0,38—0,45)
0,34		0,37 (0,33—0,42)				
0,32					0,32 (0,28—0,35)	
0,22						0,39 (0,39—0,40)
0,08	0,49 (0,31—0,59)					

Durchweg ändert sich W/Q derart, dass in der Gegend der grössten Strommenge ein sehr ausgesprochenes Minimum auftritt.

Dass der Querschnitt keinen Einfluss auf den Werth von W/Q hat, zeigt der Werth der Röhren V und VI, VII und VIII.

Dagegen gibt die Capillare IV ein wesentlich grösseres W/Q, wie die nicht eingeschnürten Röhren V und VI von gleicher Länge.

Die Werthe für V verglichen mit VII oder VI mit VIII

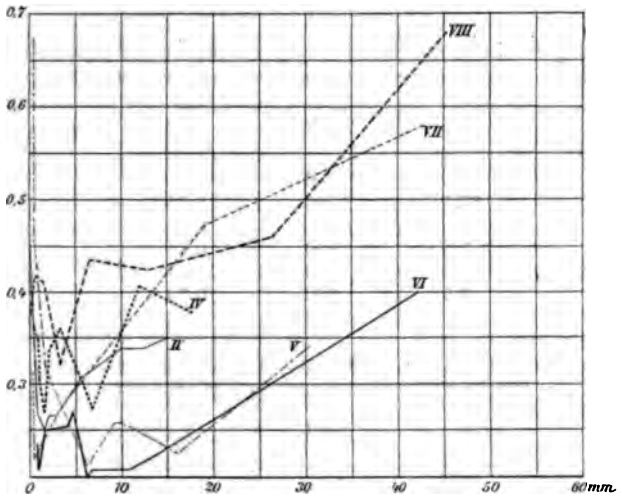


Fig. 6.

zeigen, dass die Vergrösserung der Länge den Werth von W/Q wesentlich erhöht. Bei capillaren Röhren erscheint dieser Unterschied nur, wenn man die sehr lange Röhre I mit den drei anderen II, III und IV zusammenstellt. Hierbei ist zu beachten, dass diese Röhre I, um dieselbe in das Calorimeter einführen zu können, zweimal umgebogen war, sodass die so gebildeten drei gradlinigen Strecken dicht nebeneinander liegen. Um zu sehen, ob in einer solchen Umbiegung ein Grund zu einem grösseren Werth von W/Q zu suchen ist, wurde eine Röhre IX von der Länge der Röhre II, jedoch mit doppelter Umbiegung, hergestellt. In der That ergab sich für IX ein wesentlich grösserer Werth von W/Q bis auf den

Bereich der grössten Strommenge (Q_m), wo beide Röhren ziemlich gleiche Werthe für W/Q aufweisen.

C. *Verhältniss des Verhältnisses W/Q zur electromotorischen Kraft (A) der äusseren Electricitätsquelle.*

Diese Versuche liessen sich am überzeugendsten mit der constanten Batterie durch Veränderung der Zahl der Elemente darstellen. Die benutzte Röhre hatte

Aeusserer Durchmesser = 11,5 mm
Aeussere Länge = 39,8
Abstand der Electroden = 21,2

a) Ladung zweier Condensatoren von zusammen 1,8 Mikrofarad.

p	Volt	$\frac{W}{Q}$
17,5	1200	0,337
17,5	1000	0,34
17,5	848	0,28
3,5	1200	0,34
3,5	1000	0,31
3,5	920	0,35
3,5	720	0,34

b) Constanter Durchgang während 20 Sec.

p	Volt	$\frac{W}{Q}$
11,6	1200	5,1
11,6	820	4,3
3,6	1200	4,55
3,6	1000	4,49
3,6	820	4,4
4,78	1200	4,5
4,78	1000	4,6
4,78	758	3,6

Bei sehr geringen electromotorischen Kräften ist somit der Quotient W/Q stets kleiner wie bei grösseren. Bei höheren Drucken tritt dieser Unterschied mehr hervor.

D. *Unterschied der Wärmeentwickelung an den beiden Electroden.*

Während bei hohen Drucken die positive Electrode stärker erwärmt wird, wie die negative, findet bei niedrigeren Drucken

as Umgekehrte statt. Der Druck, bei welchem diese Umehr eintritt, wurde auf doppelte Weise ermittelt.

Eine Entladungsröhre war doppelt umgebogen, sodass ie beiden Schenkel in zwei nebeneinander liegende Calorineter tauchten. Diese letzteren sind durch eine gemeinsame Capillare verbunden, in welcher sich der Abschlusstropfen beindet. Die Richtung des Ausschlages des Tropfens bei eingetretener Entladung gab an, in welchem Schenkel eine grössere Erwärmung eintrat. Um etwaige Ungleichmässigkeiten der Calorimeter und solche in der Eintauchungstiefe der Schenkel ler Geissler'schen Röhre auszugleichen, wurde die Entadungsröhre gewechselt. Bei Gegenversuchen tauchte nur einer der Schenkel in ein Calorimeter; es wurde der Strom bald in der einen, bald in der anderen Richtung hindurchgeschickt. Der Druck, bei welchem die Umkehr eintrat war 3 mm. Bei diesem Drucke trat insofern auch eine Aenderung in der Lichterscheinung ein, als das blaue Licht, welches bei niedrigerem Drucke die negative Electrode umgab, sich auf eine kleine Hülle an der Spitze der Electrode zusammenzog.

Wollte man aus der entwickelten Wärme und dem Gasgehalt unter der Annahme, dass alle Gastheile an der Erwärmung in gleicher Weise theilnehmen, die Temperaturerhöhung bei einem Entladungsschlage berechnen, so ergiebt sich aus einem Versuch mit der capillaren Röhre IV 649000° C. Zu Grunde gelegt ist die specifische Wärme bei constantem Volumen. Die ganze Berechnung hat keinen rechten Hintergrund, weil die genannte Annahme unwahrscheinlich ist.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

6. *Ueber Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen;* von O. Lehmann.

(Hierzu Taf. II Fig. 1—40.)

Faraday, welcher zuerst die Entladungen in verdünnten Gasen näher untersuchte, glaubte gefunden zu haben, dass die positive und negative Entladung *stets* durch einen dunklen Raum voneinander geschieden sind. Diese (unrichtige) Beobachtung führte ihn zu der Vermuthung, die Art der Ausgleichung der electrischen Kräfte sei in den beiden Theilen der Entladung eine verschiedene.[1])

Immerhin hielt er an der Ansicht fest, zu welcher ihn die Versuche von Harris[2]) über die Schlagweite von Funken geführt hatten, dass auch die Entladungen in verdünnten Gasen disruptive, somit intermittirende seien und dass zum Eintritt jeder Einzelentladung nothwendig sei, dass an einer Stelle des electrischen Feldes der Polarisationszustand der Gasmolecüle, d. h. das Potentialgefälle, einen so hohen Werth erlangt habe, dass dort die Molecüle den Spannungszustand nicht mehr ertragen können, worauf dann, wie beim Anstossen eines Kartenhauses, mit einem Male Zusammensturz des ganzen Systems erfolge, indem unter Licht- und Wärmebildung alle Molecüle momentan in den unpolarisirten Zustand zurückkehren. Erst allmählich — je nach dem Widerstand des Schliessungskreises langsamer oder schneller — nähmen die Molecüle von neuem Spannungszustand an, und beim abermaligen Ansteigen der Spannung bis zum Entladungswerth erfolge ein zweiter Durchbruch etc.[3])

Nach Faraday's Vorstellung ist somit der Entladungsvorgang ein Process, welcher sich in den Gasmolecülen abspielt und nicht eintreten kann, wenn kein Gas vorhanden ist.

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen I. § 1547. 1838.
2) Harris, Phil. Trans. 124. p. 225. 1834.
3) Faraday, l. c. § 1406, 1410 u. f.

Er ist seiner Natur nach stets intermittirend, und zwar auch dann, wenn den Electroden stetig Electricität zufliesst, indem bald an diesem, bald an jenem Punkte der Electrodenoberfläche zuerst der Entladungsgradient erreicht wird und diese Einzelentladungen sich so rasch folgen, dass ein *stetiger* Strom in der Leitung zu Stande kommt, wie in der Wasserleitung einer Stadt, obschon die Wasserhähne im allgemeinen nicht dauernd geöffnet sind, sondern bald da, bald dort ein solcher in Gebrauch genommen und wieder geschlossen wird.[1])

Plücker in Bonn, welcher in Verbindung mit dem dortigen Erfinder der Quecksilberluftpumpe, Geissler, zuerst die Entladungen in *möglichst hoch evacuirten* Glasgefässen untersuchte, fand nicht nur Faraday's Beobachtungen über den scheinbaren Unterschied von positivem und negativem Licht bestätigt[2]), sondern glaubte — wieder auf Grund unzureichender Versuche — einen völlig neuen Unterschied gefunden zu haben, nämlich ein verschiedenes Verhalten gegenüber magnetischen Kräften. Das positive Licht sollte sich wie ein biegsamer stromdurchflossener Leiter verhalten, während das negative aus *Strahlen* zu bestehen schien, welche „von den einzelnen Punkten der negativen Electrode divergirend nach der umgebenden Glaswand hingehen und von dieser wieder zur Electrode zurückkehren". Diese Strahlen sollten also *recurrente Ströme* sein und in directem Widerspruch zu den electrodynamischen Gesetzen sich in die magnetischen Curven, welche durch ihre Ausgangspunkte gehen, concentriren.

Hittorf führte später den Nachweis, dass jene Beobachtungen nicht ganz genau waren[3]), dass vielmehr die Strahlen des negativen Lichtes als *einfache* Ströme zu betrachten sind, welche die Richtung zur Kathode verfolgen und den electrodynamischen Gesetzen gehorchen. Nichtsdestoweniger hielt er an der Ansicht fest, die Art und Weise der Fortpflanzung der Electricität im positiven und negativen Licht sei eine verschiedene. „Die eine", sagt er, „welche im positiven Lichte sich geltend macht, ist dem Vorgange analog, dem wir bei der Leitung der Metalle und Electrolyte begegnen.

1) **Faraday**, l. c. § 1536.
2) **Plücker**, Pogg. Ann. **116.** p. 45. 1862.
3) **Hittorf**, Pogg. Ann. **136.** p. 220, 223. 1869.

Die zweite dagegen, welche das (negative) Glimmlicht bildet, gehört den Gasen eigenthümlich an und verdient eine grössere Beachtung, als ihr bis jetzt zugewandt wurde. *Bei derselben sind die Theilchen der negativen Oberfläche Ausgangspunkte einer Bewegung, welche im gasförmigen Medium gleichmässig nach allen Seiten strahlenförmig sich ausbreitet und darin mit der Wellenbewegung übereinstimmt.*"

Lässt sich schon Plücker's Ansicht, dass die Entladung von der Kathode unabhängig vom Verlauf der Kraftlinien zur Glaswand und von dieser zur *Kathode* zurückgehen soll, auf keine Weise mit Faraday's Vorstellungen über den Entladungsprocess, welchen zufolge Entladung überall da eintritt, wo das Potentialgefälle einen bestimmten Werth überschreitet, in Uebereinstimmung bringen, so ist in dem citirten Satze Hittorf's mit voller Klarheit die Ansicht vertreten, die Bildung des negativen Glimmlichtes (welches unter Umständen allein auftreten kann, während die Anode völlig dunkel bleibt)[1]), könne aus dem Verlauf der Kraftlinien und dem Entladungspotentialgefälle nicht abgeleitet werden, sei vielmehr ein von der disruptiven Entladung völlig verschiedener Process, welcher *continuirlich* andauern kann, während das Zerreissen eines Mediums im Sinne Faraday's naturgemäss nicht stetig sich fortsetzen kann, selbst wenn durch Häufung von Einzelentladungen an verschiedenen Stellen der Electroden in den Zuleitungen zu den Electroden der Strom continuirlich wird.

Immerhin hält Hittorf anscheinend noch fest an der Auffassung, dass der Entladungsvorgang ein Vorgang im *Gase* sei. Im Gegensatz dazu versuchte später Goldstein[2]), welcher Hittorf's Auffassung der negativen Lichterscheinung als einer Wellenbewegung adoptirte und den Plücker'schen Strahlen den Namen „Kathodenstrahlen" gab, den Nachweis zu führen, dass man das negative Licht als eine Wellenbewegung im *Aether* aufzufassen habe, welche auch dann noch eintreten könnte, wenn das Gas völlig entfernt wäre.

Goldstein glaubte sogar beobachtet zu haben, dass sich diese Wellenbewegung auch in diejenigen Theile des Gases

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 602. 1879.
2) Goldstein, Monatsber. der Berl. Akad. 1876. p. 284.

hinein fortsetzen kann, welche von positivem Licht erfüllt sind, wie auch umgekehrt dieses an Stellen aufzutreten schien, wo sich bereits negatives Licht befand; im Gegensatz zu Faraday, welcher der Meinung war, dass beide Lichtarten stets durch den dunklen Raum geschieden seien.[1])

Der Umstand, dass da, wo die Kathodenstrahlen auf die Glaswand treffen, hellgrünes Phosphorescenzlicht entsteht, was schon Plücker[2]) beobachtet hatte, schien ihm ein Beweis dafür zu sein, dass man die Kathodenstrahlen als eine Art *kurzwelliger Lichtstrahlen* aufzufassen habe.

Mit voller Bestimmtheit wurde diese Auffassung später ausgesprochen von E. Wiedemann[3]), welcher zugleich den Nachweis führte, dass eine von W. Crookes[4]) vertretene Auffassung, welcher zufolge die Kathodenstrahlen einen besonderen Zustand der Materie darstellen sollen, unhaltbar ist.

Crookes hatte die Ansicht ausgesprochen, das negative blaue Licht entstehe ebenso wie das grüne Phosphorescenzlicht der Glaswand durch die Stosswirkung der von der Kathode fortgeschleuderten electrischen Molecüle. Nach E. Wiedemann soll dasselbe dagegen eine Fluorescenz- oder Phosphorescenzerscheinung sein, hervorgebracht durch an sich lichtlose, unsichtbare kurzwellige Lichtstrahlen, welche durch ähnliche Wirkung auf das Gas als Kathodenstrahlen sichtbar werden.

Hatten nun die bisher besprochenen Untersuchungen alle zu dem Ergebniss geführt, dass, wie Faraday auf Grund einer irrigen Beobachtung angenommen hatte, positives und negatives Licht grundsätzlich verschieden seien, so führten zahlreiche weitere Versuche Goldstein[5]) dazu, diese Verschiedenheit, im Gegensatz zu seinen früheren Aeusserungen, zu leugnen. Er sagt: „Nachdem ich erkannt hatte, dass die Charaktere des negativen Lichtes an jeder beliebigen Stelle der positiven Lichtsäule durch blosse Querschnittsänderung des Entladungsraumes sich hervorrufen lassen und dass jede

1) Goldstein, Sitzungsber. der Wien. Akad. 1876, Nov. und „Eine neue Form electrischer Abstossung", Berlin, 1880. p. 8.

2) Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 111. 1859.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 782. 1883.

4) W. Crookes. Phil. Mag. Jan. 1879.

5) Goldstein, Wied. Ann. **12.** p. 257. 1881.

einzelne positive Schicht nichts ist, als ein modificirter Büschel negativen Lichtes, wurde jener Gegensatz von Kathodenlicht und positivem Lichte mir ebenso zweifelhaft, wie schon früher eine grosse Zahl anderer vermeintlicher Gegensätze zwischen beiden, deren Aufhebung mir bereits gelungen war.“ Er hält indess, ebenso wie E. Wiedemann, fest an der Ansicht, dass nicht die Gasmasse, sondern der *Aether* das Substrat der Entladung bilde.[1]) „Die Entladung stellt eine Bewegung des freien Aethers dar und ist an sich lichtlos. Diese Bewegung des Aethers verschwindet, indem sie den Gasmolecülen und den sie constituirenden Atomen sich mittheilt; die Theilchen eines jeden Molecüls schwingen dann nach den specifischen Structur- und Elasticitätsverhältnissen des Molecüls und übertragen die so in ihnen erregten Transversalschwingungen wieder als solche auf den Aether; so wird die ursprünglich electrische Bewegung zu Licht, und zwar zu Licht, dessen Oscillationsperioden abhängen von der specifischen Natur des Gasmolecüls.“ „Das Leuchten electrisch durchströmter Gase sehe ich hiernach an als ein Resonanzphänomen.“

Dieser Auffassung schloss sich auch Hertz[2]) an, nachdem er durch eingehende Versuche glaubte erkannt zu haben, dass die Lichtphänomene in electrisch durchströmten Gasen in keinem Zusammenhang zu den Stromlinien stehen, somit nur zu deuten seien als Fluorescenz- oder Phosphorescenzphänomene, hervorgebracht durch Strahlen, welche sich unabhängig von der Strombahn fortpflanzen.

Nachdem fernerhin noch E. Wiedemann und H. Ebert zahlreiche weitere Beobachtungen beschrieben haben, welche zu Gunsten dieser, im wesentlichen zuerst von E. Wiedemann aufgestellten Ansicht sprechen, scheint dieselbe nahezu allgemeine Annahme gefunden zu haben[3]), mit der Modification, dass gewöhnlich an dem principiellen Unterschied von Kathodenstrahlen und positivem Licht, wie ihn die älteren Autoren glaubten nachgewiesen zu haben, festgehalten wird.

1) Goldstein, Wied. Ann. **12.** p. 265. 1881.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 809. 1883.

3) Vgl. G. Wiedemann, Electricität; Winkelmann, Handb. der Physik etc.

Eine Ausnahme machen die Abhandlungen des Verfassers[1]), welche umgekehrt der Goldstein'schen Ansicht nur insoweit beistimmen, als dieselbe völlige Identität von positivem und negativem Licht behauptet, dagegen die Auffassung des Entladungsvorganges als Bildung von Strahlen im Aether leugnen und in directem Widerspruch stehen zu den Versuchsergebnissen von Hertz, insofern sie völlige Uebereinstimmung von Strombahn und Lichterscheinung annehmen[2]) und durchaus im Faraday'schen Sinne das Gas als Substrat des Entladungsprocesses betrachten.

Wenn ich es bisher unterlassen hatte, diesen auf zahlreiche Beobachtungen gegründeten Widerspruch gegen eine fast allgemein angenommene Theorie ausführlicher als geschehen zu motiviren, so lag die Ursache darin, dass mir die Gelegenheit fehlte, die für genauere Untersuchungen geeigneten Apparate zu beschaffen. Es ist unbedingt nöthig, zu entscheidenden Versuchen auf diesem Gebiete eine Electricitätsquelle zu verwenden, welche bei den in Betracht kommenden Stromstärken constante Spannung von ausreichender Höhe zu liefern vermag, d. h. eine galvanische Batterie oder Accumulatorenbatterie von grosser Elementenzahl oder eine Hochspannungsdynamomaschine. Letztere liefert minder constante Spannung, hat aber den grossen Vorzug, dass sich durch Aenderung des Magnetisirungsstromes die Spannung stetig (ohne plötzliche Sprünge) vermehren und vermindern lässt. Nachdem ich, wie in der citirten Arbeit angegeben, in den Besitz solcher Apparate gekommen war[3]), habe ich die Versuche wieder aufgenommen und gebe nachstehend einige der erzielten Resultate. Gewöhnlich wurde die Dynamomaschine mit der Accumulatorenbatterie in Serie geschaltet und ein passender Wasserwiderstand in die Leitung eingefügt. Hierdurch war es möglich, Spannungen bis zu 4000 Volt zu erzielen, welche für Entladungen in nicht zu engen Geissler'schen Röhren ausreichten. Für sehr hohe Verdünnungsgrade wie in Crookes'schen Apparaten musste allerdings die früher benutzte[4]) mächtige Hochdruckinfluenz-

1) Zusammengestellt in O. Lehmann, Molecularphysik II.
2) O. L., Wied. Ann. **55.** p. 373. 1895.
3) O. L., Wied. Ann. **55.** p. 364. 1895.
4) O. L., Wied. Ann. **44.** p. 642. 1891.

maschine beigezogen werden, doch wurden Versuche mit derselben nur vergleichsweise angestellt, um zu erkennen, ob etwa in solchen sehr stark verdünnten Gasen wesentlich andere Erscheinungen auftreten. Wo diese Maschine angewendet wurde, ist dies im Folgenden jeweils ausdrücklich angegeben. Infolge der grossen Ergiebigkeit der Maschine und des hohen Widerstandes der sehr verdünnten Gase war übrigens der Strom in diesen Fällen jedenfalls ebenso gleichmässig, wie er es bei Anwendung einer Accumulatorenbatterie gewesen wäre, namentlich wenn (wie gewöhnlich) die Conductoren zum Ausgleich der kleinen Schwankungen mit grossen Batterien von Leydener Flaschen in Verbindung gesetzt wurden.

I. Besteht ein Unterschied zwischen positivem und negativem Licht?

Die mehr oder minder deutliche (häufig aber nicht vorhandene) Farbenverschiedenheit der beiden Lichtarten, welche hauptsächlich bei Entladungen in Stickstoff (und Argon) hervortritt, sowie das Auftreten des dunkeln Trennungsraumes, welcher aber auch fehlen kann, beweisen aus den schon von Goldstein u. A. erörterten Gründen nichts für das Vorhandensein eines wesentlichen Unterschiedes. Die Eigenschaft, Phosphorescenzlicht zu erregen, welche man gewöhnlich nur bei dem negativen Licht beobachtet, kommt zuweilen auch dem positiven Lichte zu[1]), und auch die scheinbare Strahlenbildung, welche zur Aufstellung des Begriffes Kathodenstrahlen führte, kann nach den Goldstein'schen Versuchen im positiven Lichte wieder gefunden werden. Selbst das magnetische Verhalten, welches Plücker als wesentlichsten Unterschied betrachtete, ist im Princip bei beiden Lichtarten dasselbe, insofern im allgemeinen sowohl die positiven wie die negativen Stromfäden sich wie biegsame Leiter um die magnetischen Kraftlinien herumzuwickeln streben.[2])

Als fundamentale Verschiedenheit kann dagegen die *Structur* der Lichtmassen bezeichnet werden, da das negative Licht stets aus drei Theilen, dem hellen röthlichen Saum an der

1) Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 111. 1859.
2) Vgl. auch O. L., Zeitschr. f. phys. Chem. **18.** p. 97. 1895.

Kathode, dem dunklen Kathodenraum und dem blauen Glimmlicht besteht, welches letztere gegen den dunkeln Kathodenraum scharf abgegrenzt ist, während die positive Lichtsäule entweder zusammenhängend oder in eine mehr oder minder grosse Anzahl von Schichten untertheilt ist (die sich nicht mit den drei Schichten des negativen Lichtes vergleichen lassen) und niemals einen dunkeln Raum zeigt, welcher dem dunkeln Kathodenraum entspräche.

Ich hoffte am besten Aufschluss über die wirkliche Verschiedenheit oder Identität der beiden Gebilde erhalten in Fällen, wo dieselben unmittelbar aneinandergrenzen, d. h. bei sehr geringer Electrodendistanz.

Versuche dieser Art sind schon früher von Hittorf[1]), E. Wiedemann[2]) und von mir selbst[3]) ausgeführt worden. Von zahlreichen neueren Versuchen sollen nur einige besonders auffällige nachstehend beschrieben werden.

1. Zwei stabförmige Electroden.

Bei den in einer vorhergehenden Abhandlung[4]) beschriebenen Versuchen wurden öfters drahtförmige Electroden von etwa 10 cm Länge, welche in kreisförmige Scheiben von etwa 25 cm Durchmesser eingesetzt waren, benutzt. War die Electrodendistanz gross, so zeigten sich die bekannten Erscheinungen, wurde sie aber auf etwa 1 cm vermindert, so sprang plötzlich das rothe positive Licht auf das negative über, eine conische Schicht absondernd, welche durch einen dunkleren Raum von dem übrigen positiven Licht getrennt war (Taf. II, Fig. 1).

Bei vergrösserter Stromstärke oder weiter verminderter Electrodendistanz traten noch mehr positive Schichten auf das negative Licht über, sodass dieses zuweilen in seiner ganzen Länge mit zahlreichen rothen Trichtern bedeckt erschien (Fig. 2). Abermalige Vergrösserung der Stromstärke oder Verminderung des Luftdruckes bewirkte weiter Uebergang des negativen Glimmlichtes auf die Scheibe, in welche die

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 197. 1869.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 768. 1883
3) O. Lehmann, Molecularphysik II. p. 288 ff.
4) O. L., Wied. Ann. **55.** p. 361. 1895.

Drahtkathode eingesetzt war und es entstand dann die in Fig. 25 von Taf. III, Bd. 55, 1895 dargestellte Anordnung der Schichten, wobei die auf der Platte aufsitzenden nahezu cylindrischen Ringe öfters sehr grossen Durchmesser (bis zu 10 cm und mehr) hatten. Zuweilen waren nur wenige solcher Schichten vorhanden, zuweilen auch zahlreiche, und nicht selten verschmolzen sie zu einer anscheinend continuirlichen das negative Licht vollständig einhüllenden rothen Lichtmasse von der Form eines umgestürzten Kelches (Fig. 3), dessen Rand sich zu einer unmittelbar an das blaue Glimmlicht angesetzten rothen ringförmigen Scheibe verbreiterte.

2. Zwei plattenförmige Electroden.

Zwei kreisförmige Messingblechscheiben von 3 cm Durchmesser wurden in 2 mm Abstand mit concentrischen Stromzuleitungen (Messingröhre und Messingdraht mit Glasröhren umgeben) inmitten einer 8 cm weiten cylindrischen Glasflasche angebracht, welche soweit evacuirt wurde, dass der dunkle Kathodenraum eine Dicke bis zu 2,5 cm erreichte. Je nachdem die negative Platte unten oder oben war, hatte dann die Lichterscheinung das Aussehen der Fig. 4 oder 5 (oder 6).

Wie man sieht, ist im letzten Falle (6) nur positives Glimmlicht vorhanden, welches durch einen dunkeln Raum scharf abgesondert ist von der blauen nebelartigen Lichtmasse ausserhalb des dunklen Kathodenraumes. Bei den beiden ersteren Figuren folgen auf das positive Glimmlicht mehrere Schichten positiven Lichtes, welche im wesentlichen senkrecht stehen zur Grenze des dunkeln Kathodenraumes und scheinbar das blaue negative Licht vollständig verdrängen. Die Schichten entwickelten sich nicht symmetrisch um die Axe, sondern bevorzugten die linke Seite des Entladungsgefässes, während auf der rechten Seite die Lichtmasse ebenso wie im vorigen Falle als nebelartiges blaues Glimmlicht erschien.

Anscheinend hat sich auf der linken Seite dieser Lichtnebel zu positiven Schichten verdichtet, woraus zu schliessen wäre, dass nicht nur, wie Goldstein zeigte, positives Licht in der Form von negativem, sondern auch dieses in der Form von positivem erscheinen kann. Höchstwahrscheinlich findet indess in diesen Fällen eine gegenseitige Durchdringung der

Lichtstrahlen statt, wie unten (p. 337 u. ff.) weiter ausgeführt wird, insofern in äusserst rascher Folge eine Entladung der Kathode in Form der blauen Glimmlichtstrahlen gegen die Glaswand oder gegen umgebende Luftschichten stattfindet und dann wieder Entladung der Anode in Form des rothen positiven Lichtes, durch welche die Electrisirung der Glaswand oder Luftmolecüle wieder beseitigt wird.[1])

Wurden die oberen Seiten beider Platten mit Glimmerscheiben bedeckt, sodass dort der Strom nicht austreten konnte, so zeigte sich die Lichterscheinung Fig. 7, d. h. der sonst 15 mm dicke dunkle Raum zog sich an der freien Plattenoberfläche so weit zusammen, dass das positive oder verdichtete negative Licht noch in dem engen nur 1—2 mm dicken Zwischenraume zwischen beiden Platten Raum finden konnte. Beim Wechsel der Pole nahm der dunkle Raum an der nun aussen befindlichen Kathodenoberfläche seine normale Dicke an, während sich das positive Licht auf den Rand der Anode beschränkte.

3. Eine plattenförmige und eine punktförmige Electrode.

Wurde die eine der beiden Messingscheiben, diejenige welche an dem Draht befestigt war, entfernt, sodass nunmehr das Drahtende als punktförmige Electrode wirkte, so umgab sich die (nicht mit Glimmer bedeckte) Platte, wenn sie Kathode war, gemäss Fig. 8 nahezu vollständig mit dem dunkeln Raume von normaler Dicke und an die punktförmige Anode setzte sich ein ringsum durch diesen dunkeln Raum begrenztes, geschichtetes, röthliches Lichtbüschel, welches continuirlich in das blaue Glimmlicht ausserhalb des dunklen Raumes überging.

Beim Wechsel der Pole blieb die Platte dunkel und über dem Drahtende zeigte sich eine Anhäufung von blauem Glimmlicht in Form eines Kugelsegmentes durch den dunklen Raum von der mit rothem Lichte umsäumten Kathode getrennt (Fig. 9).

4. Eine ringförmige und eine punktförmige Electrode.

Inmitten eines kugelförmigen Glasgefässes von 20 cm Durchmesser wurde ein System von zwei Electroden, bestehend aus einem 2 mm dicken Messingdraht und einem davon durch

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 387. 1895.

ineinandergeschobene Glasröhren getrennten Messingrohr von 3 cm Durchmesser, welches letztere bis zum Rande wieder von Glas umgeben war, eingebracht. Der Strom war hierbei genöthigt von dem Drahtende nach der etwa 0,5 mm breiten ringförmigen Endfläche des Messingrohres überzugehen.

War letzteres negativ, so zog sich die Entladung, welche mit halbkugeligen Schichten an dem positiven Drahtende Fig. 10 begann, an verschiedenen Stellen mehrere Centimeter tief in den nur etwa 1 mm dicken Zwischenraum zwischen Messingrohr und Glasrohr hinein und erschien daselbst als ein System sehr enger, nur etwa 1—2 mm voneinander abstehender röthlicher Schichten, welche das negative Glimmlicht ersetzten. Auch in diesem Falle hat sich somit scheinbar das negative Licht zu positivem verdichtet. Beim Wechsel der Pole erschien an der Anode nur spärliches Glimmlicht, während die Kathode einen halbkugelförmigen Büschel von blauem Glimmlicht aussandte (Fig. 11).

Zuweilen zog sich aber auch in diesem Falle die Entladung in den Raum zwischen Kathode und Glasröhre hinein, daselbst als hellrothes Licht erscheinend, wobei die Grösse des blauen Glimmlichtbüschels sich erheblich verminderte (Fig. 12).

Die der Kathode anliegende Glasröhre wurde hierdurch stark erhitzt, somit leitend und infolge dessen selbst Kathode, sodass sich nun der Lichtfaden in den Zwischenraum zwischen dieser und der nächsten Glasröhre hineinzog etc.

II. Wie verlaufen die Stromlinien der Entladung?

Ist der Satz, dass die Lichterscheinungen die Bahn des Stromes bezeichnen und die Schichten senkrecht zu den Stromlinien verlaufen, wie ich ihn am angegebenen Orte aufgestellt habe, zutreffend, so werden die Stromlinien beispielsweise in den betrachteten Fällen Fig. 3, 6 und 8 durch die in den Fig. 13—15 gezeichneten Curven dargestellt, vorausgesetzt, dass auch bei den Versuchen 6 und 8 keine Durchkreuzung der Stromlinien stattfindet, was alleedings nur für einen Theil der Entladung zutreffen wird.

In allen Fällen tritt, wie man sieht, an der Grenze des dunkeln Kathodenraumes eine beträchtliche Ausbreitung und

scharfe Brechung der Stromlinien ein, als ob dieser Raum mit einer Substanz erfüllt wäre, welche den Strom nur in geringem Maasse zu leiten vermag.

Dieses Ergebniss steht in bester Uebereinstimmung mit früheren Versuchsresultaten von Hittorf[1]) und Warburg[2]), welchen zufolge sich dem Stromdurchgang an der Kathode ein beträchtliches Hinderniss entgegenstellt, sodass an der Grenze des dunkeln Kathodenraumes eine Anhäufung freier positiver Electricität eintritt, als ob die positive Lichtsäule ein Leiter ohne erheblichen Widerstand oder das negative Glimmlicht die eigentliche Oberfläche der Anode wäre. Thatsächlich findet auch fast die ganze Stromarbeit in der blauen Glimmlichthülle statt, wie aus der starken Temperaturerhöhung daselbst zu schliessen ist, infolge deren schon bei sehr mässigen Stromdichten die Kathode bis zum Glühen und oberflächlichen Verdampfen erhitzt wird.

Die freie positive Electricität, welche an der Grenze des dunkeln Raumes angehäuft ist und fast der ganzen Ladung der Anode vor Eintritt der Entladung gleichkommt, ist in der dort vorhandenen Luft enthalten. Es ist also zu schliessen, dass positiv electrische Luft sehr schwer ihre Electricität an die Kathode abzugeben vermag. Das Fehlen einer entsprechenden negativ electrischen Lufthülle um die Anode lässt ebenso schliessen, dass negativ electrische Luft ihre Electricität sehr leicht an die Anode abgibt. Dabei ist es einerlei, aus welchem Material die Electroden bestehen, denn die polaren Unterschiede treten auch auf bei Verwendung von Glaselectroden oder Electroden aus Schwefelsäure (nach Paalzow).[3])

III. Electrische Doppelschichten an den Electroden.

Die erhaltenen Ergebnisse scheinen mir darauf hinzuweisen, dass *die polaren Unterschiede der Entladung auf der verschiedenen Entladungsfähigkeit der positiven und der negativen Gasionen beruhen*, von welchen die ersteren ihre Electrisirung sehr viel schwieriger abgeben als die letzteren, sodass sich

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 213. 1869.
2) Warburg, Wied. Ann. **45.** p. 26. 1892.
3) Die Literatur vgl.: O. Lehmann, Molecularphysik. **2.** p. 304.

an der Kathode die noch unentladenen Ionen in weit grösserer Zahl ansammeln als an der Anode.

Dass sich electrische Luftschichten an Kathode und Anode anhäufen können, welche mit den dort vorhandenen electrischen Ladungen electrische Doppelschichten bilden, habe ich schon früher aus dem Verhalten eines in die Entladungsbahn eingebrachten kleinen Metallstückes geschlossen [1]), um welches sich die Stromlinien herumziehen wie um einen Isolator, statt in dasselbe einzudringen, wie in einen guten Leiter.

Allerdings erscheint es auf den ersten Blick schwer verständlich, dass electrische Luftschichten im Stande sein sollen, ihre Electricität in Berührung mit den entgegengesetzt electrischen Electrodenoberflächen zu behalten, indess zeigt uns z. B. die Wirkungsweise des Electrophors, dass selbst sehr stark electrisirtes Harz, obschon es kein so vollkommener Isolator ist wie Luft, seine Electricität in Berührung mit dem entgegengesetzt electrischen metallenen Electrophordeckel lange Zeit behalten kann.

Auch andere Erscheinungen weisen auf die Bildung electrischer Doppelschichten hin, z. B. *die mangelhafte Saugwirkung der Spitzen.*

Wurde auf ein Aluminiumblattelectroskop ein etwa 50 cm langer verticaler Messingdraht von 2 mm Durchmesser aufgesetzt, dessen oberes Ende in eine 2 cm lange feine Spitze aus Platindraht von 0,03 mm Durchmesser auslief und das Ganze auf 1000 Volt geladen, so konnte eine zur Erde abgeleitete Messingscheibe von 25 cm Durchmesser der Spitze bis auf weniger als 3 mm Abstand genähert werden, ohne dass Entladung eintrat. Berechnet man aber das Potentialgefälle an der Spitze [2]), so ergiebt sich, dass selbst eine sehr viel geringere Spannungsdifferenz, vielleicht schon eine solche von 1 Volt im Stande sein müsste Entladung zu veranlassen.

Da das hohe Potentialgefälle nur unmittelbar an der Spitze vorhanden ist, wird zunächst dort Entladung eintreten, indess nur in minimalem Maasse, insofern die entstandenen ungleich electrischen Luftmolecüle an der Spitze festgehalten

1) O. L., Wied. Ann. 55. p. 375. 1895 und O. Lehmann, Electricität und Licht. p. 310. 1895.

2) Vgl. O. L., Electr. und Licht. p. 314. 1895.

werden und die weitere Entladung hindern, während die gleichartigen abgestossen werden.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei Geissler'schen Röhren. Wurden die aus etwa 2 mm starkem Aluminiumdraht bestehenden Electroden einer solchen Röhre von 1 m Länge und 5 cm Weite mit den Polen der Hochspannungsaccumulatorenbatterie durch hohe Widerstände verbunden und die Spannung vorsichtig bis zu 750 Volt gesteigert, so erfolgte keinerlei merkbare Entladung, obschon in dem verdünnten Gase mit Rücksicht auf die zugespitzte Form der Electroden sehr viel geringere Spannungsdifferenz hätte genügen müssen die Entladung einzuleiten.[1])

Convective Entladung in Vacuumröhren. Um genau die Spannungsdifferenz zu ermitteln, bei welcher Entladung eintritt, wurde die Röhre mit äusseren Belegungen aus Stanniol versehen in solchem Abstand von den Electroden, dass directer Uebergang der Electricität durch Leitung oder merkliche Influenzwirkung der Electroden ausgeschlossen war. Diese Belegungen wurden mit einem Braun'schen Electrometer verbunden. Wurden nun die Electroden unter Zwischenschaltung eines Wasserwiderstandes mit den Klemmen der Hochspannungsdynamomaschine verbunden, so trat bei successiver Steigerung der Spannung durch Verstärkung des Stromes in den Magnetspulen plötzlich bei 750 Volt Ablenkung der Electrometernadel ein, d. h. es hatte Entladung der Electroden gegen die Glaswandung der Röhre stattgefunden.

Dass die Entladung alsbald wieder aufhörte, erklärt sich dadurch, dass die Ladung der Glaswände die Feldintensität derart abänderte, dass das Potentialgefälle in der Nähe der Electroden zur Fortsetzung der Entladung nicht mehr genügend war.

Wurde nun die Spannung weiter erhöht, so trat bei 900 Volt ebenso plötzlich zum zweitenmal Entladung gegen die Gefässwände ein, bei 1100 Volt zum drittenmal, dann noch ein- oder mehrmal, bis bei 1500 Volt der Strom in Form der gewöhnlichen leuchtenden Entladung anscheinend stetig direct von einer Electrode zur anderen ging.

1) Diese Spannung scheint auch wenig von der Form der Electroden abhängig zu sein, obschon sich damit das Potentialgefälle beträchtlich ändern müsste, wenn keine Doppelschicht vorhanden ist.

Diese sprungweise Wiederholung der Entladung nach jeweiliger beträchtlicher Steigerung der Spannung erklärt sich wohl kaum anders als dadurch, dass vor jeder neuen Entladung zunächst wieder electrische Doppelschichten an den Electroden gebildet wurden.

Die Entladungen gegen die Glaswand waren im allgemeinen dunkel, doch zeigte sich im völlig verfinsterten Zimmer auch öfters mehr oder minder deutliches Aufleuchten der Electroden, wobei man an der Kathode deutlich den dunkeln Raum und blaues Glimmlicht erkennen konnte.

Dieses Aufleuchten entspricht ganz den Vorstellungen Faraday's,[1]) welchen zufolge die convective Entladung gewissermaassen unvollendete disruptive Entladung ist, d. h. disruptive Entladung, welche nur in der jeder Electrode anliegenden Luftschicht stattfindet und die Luft da, wo sie ein Ende nimmt, electrisch macht, sodass dieselbe als „electrischer Wind" der Kraft des electrischen Feldes entsprechend sich von der Electrode fortbewegt.

Wechselstromentladungen in Vacuumröhren. Auch bei Anwendung von Wechselstrom zeigten sich dieselben Erscheinungen.

Wurde den Electroden von einem Heliostransformator, welcher durch eine Helioswechselstrommaschine gespeist wurde, unter Zwischenschaltung eines Wasserwiderstandes Wechselstrom zugeführt, so zeigte sich an dem mit den äusseren Belegungen verbundenen Electrometer kein Ausschlag, solange die mittlere Spannungsdifferenz der Electroden unter 250 Volt blieb. Von da an kamen die Blättchen des Electrometers zu starker Divergenz, bis bei 290 Volt Spannungsdifferenz leuchtende Entladung eintrat. Dabei ging die Divergenz der Blättchen auf einen kleinen constanten Werth zurück, der sich mit zunehmender Stromstärke entsprechend dem wachsenden Potentialgefälle im Rohr vergrösserte.

Da die Spannungscurve für eine Periode des Wechselstromes bei der angewandten Maschine stark von der Form einer Sinuscurve abwich, sodass das Verhältniss der maximalen Spannung zur mittleren, wie experimentell festgestellt wurde, 5,14 betrug, sind die Werthe der maximalen Spannungs-

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen 1. p. 1406. 1442. 1592. 1838.

differenz beim Eintritt der convectiven und der leuchtenden Entladung 1285 bez. 1491 Volt. Es scheint also die für den Eintritt der leuchtenden Entladung maassgebende[1]) maximale Spannungsdifferenz bei Wechselstrom dieselbe zu sein wie beim Gleichstrom, wie es auch nach der Faraday'schen Ansicht sein muss, im Gegensatz zu neueren Ansichten, welchen zufolge auch die Aenderungsgeschwindigkeit des Potentials in Betracht käme (Jaumann).

Wurde der gewöhnliche Wechselstrom (100 Polwechsel pro Secunde) durch einen Hochfrequenzstrom ersetzt, erzeugt durch oscillatorische Entladung von zwei Leydener Flaschen, so erschienen bei passender Spannung die Electroden von einem blassen Lichtnebel eingehüllt, dessen Dicke mit steigender Spannung zunahm, sodass allmählich kegelförmige, die Spitzen einander zukehrende Lichtmassen entstanden (Fig. 16), welche sich immer mehr und mehr verlängerten, bis schliesslich eine zusammenhängende Lichtmasse das Rohr erfüllte. Durch Einschalten von Wasserwiderständen vor die eine Electrode konnte man bewirken, dass an dieser die Ausdehnung des Lichtnebels geringer wurde oder dass er ganz verschwand, wie wenn die Verbindung ganz unterbrochen worden wäre. Der andere Lichtnebel blieb dabei unverändert, ein deutlicher Beweis dafür, dass es sich um Entladungen zwischen Electroden und Rohrwandung handelte. Zur Erzeugung der Hochfrequenzströme dienten zwei grosse Leydener Flaschen von je ca. 0,01 Mikrofarad Capacität, deren äussere Belege durch eine kreisförmige Drahtwindung von 0,76 m Durchmesser verbunden waren. Dieser Windung wurde eine Rolle von zehn Windungen von gleichem Durchmesser, welche mit den Electroden der Röhre verbunden war und als Secundärspule diente, auf etwa 50—30 cm Abstand genähert.

In gleicher Weise gestalteten sich die Erscheinungen bei Anwendung des von Ebert[2]) beschriebenen Apparates, bei welchem (nach Ebert) die Schwingungszahl etwa 7 Millionen

---

1) Vgl. auch Steinmetz, die Spannung im Wechselstromlichtbogen in dem Artikel: „Findet eine Phasenverschiebung im Wechselstromlichtbogen statt", Electrotechn. Zeitschr. **13.** p. 567. 1892; ferner: „Disruptive Erscheinungen etc.", l. c. **14.** p. 248. 1893.

2) Ebert, Wied. Ann. **53.** p. 144. 1894.

pro Secunde ist. Die Spannungsdifferenz zwischen den Electroden mochte, nach dem Ausschlag des Electrometers zu urtheilen, etwa 20 Volt betragen haben, solange nur eben sichtbare Lichtnebel auftraten, 30 Volt beim Durchgang der leuchtenden Entladung. Nimmt man an, dass auch unter solchen Umständen zur Erzeugung der leuchtenden Entladung eine Spannungsdifferenz von 1500 Volt nothwendig ist, so ergiebt sich, dass der durch den Ebert'schen Apparat erzeugte Wechselstrom so stark von der Sinusform abweicht, dass bei einer maximalen Spannung von 1500 Volt die mittlere Spannung nur 30 Volt beträgt. Die Spannung muss also während einer Halbschwingung momentan äusserst rasch ansteigen und ebenso rasch wieder abfallen, während des grössten Theiles der Zeitdauer aber verschwindend klein sein.

Hiermit stimmt überein, dass bei einer mittels des Electrometers gemessenen Spannungsdifferenz von ca. 70 Volt entsprechend einer maximalen Spannungsdifferenz von ca. 4000 Volt die Schlagweite in gewöhnlicher Luft etwa 1 mm betrug.

Wurden die Electroden des Rohres unter Zwischenschaltung eines Commutators mit der Hochspannungsaccumulatorenbatterie in Verbindung gesetzt und durch fortwährendes Umlegen dieses Commutators Wechselstrom erzeugt, so blieb der Ausschlag des mit den äusseren Belegen verbundenen Electrometers aus, sobald die Spannung der Batterie unter 700 Volt heruntergemindert wurde. Ueber dieser Spannung trat er plötzlich hervor und wurde nun mit zunehmender Spannung immer grösser bis zum Eintritt der leuchtenden Entladung, wobei die auf nächster Seite beschriebene Verminderung eintrat.

Entladungsverzüge in Vacuumröhren. Bringt man eine Geissler'sche Röhre in äquatorialer Lage zwischen die Pole eines starken Magneten, so wird bei Erregung des letzteren die Entladung in bekannter Weise an die Wand des Rohres gedrängt und erlischt schliesslich, wenn die Spannungsdifferenz der Electroden constant gehalten, die Intensität des magnetischen Feldes dagegen über einen gewissen Punkt gesteigert wird. Oeffnet man nun den erregenden Strom des Electromagneten, sodass das magnetische Feld verschwindet, so tritt im allgemeinen die Entladung nicht wieder von selbst ein, obschon die Spannungsdifferenz der Electroden dieselbe ist

wie ursprünglich. Bei der erwähnten Röhre von 1 m Länge und 5 cm Weite trat die leuchtende Entladung bei einer Spannungsdifferenz der Electroden von 1500 Volt ein, worauf die Spannung infolge des inneren Widerstandes der Batterie und des zugeschalteten Wasserwiderstandes [1]) auf 1100 Volt zurückging. Wurde nun die Entladung magnetisch „ausgeblasen", so stieg das Electrometer der electromotorischen Kraft der Batterie gemäss sofort wieder auf 1500 Volt, das Rohr blieb aber dunkel, ja es konnte durch stetige Erhöhung der Spannung unter Vermeidung von Funkenbildung (durch Verstärkung des Magnetisirungsstromes der stromliefernden Hochspannungsdynamomaschine, welche mit dem Hochspannungsaccumulator in Serie geschaltet war) die Spannung bis zu 3000 Volt, also auf das Doppelte erhöht werden, ohne dass die Entladung von neuem einsetzte. Sie trat aber sofort ein, falls etwa die Spannung durch den Zellenschalter der Accumulatorenbatterie, wobei kleine Fünkchen entstanden, regulirt wurde oder wenn in der Nähe des Rohres eine Leydener Flasche entladen wurde. Ebenso wurde die Entladung mit Sicherheit durch einen Funken am Collector der Maschine eingeleitet, zuweilen auch entstand sie nach einigen Minuten, auch wohl erst nach einer halben oder ganzen Stunde von selbst ohne bemerkbare Ursache. Da sich Funken am Collector der Maschine nicht ganz vermeiden liessen, waren genaue Beobachtungen hierüber nicht möglich.

Welches ist nun die Ursache dieses eigenthümlichen Entladungsverzuges?

Eine Veränderung des Gasinhaltes der Röhre oder des Materials der Electroden durch Einwirkung des Magnetismus hatte sicher nicht stattgefunden, denn mit Eintritt der Entladung sank die Spannung sofort wieder auf den normalen Werth von 1100 Volt. Sollte auch hier electrisirte Luft, entstanden durch convective Entladung, die eigentliche Ursache der Störung sein? Ich möchte annehmen, dass dies wirklich der Fall ist.

Wurde das Rohr mit äusseren Belegungen versehen, so trat im Moment des Ausblasens der Entladung eine starke

1) Nach Hittorf ändert sich die Leitungsfähigkeit des Gases.

Electrisirung derselben ein, welche deutlich erkennen liess, dass nach Aufhören der leuchtenden Entladung noch convective stattfand, durch welche die Wandungen des Rohres stark geladen wurden. Diese Anhäufung von Electricität auf den Rohrwänden ist jedenfalls eine Ursache, welche das Wiedereintreten der Entladung nach Entfernung des magnetischen Feldes hindert.

Durch Leitung der äusseren, nicht absolut trockenen Glasoberfläche werden nach und nach entgegengesetzte Electricitätsmengen herangezogen, welche durch die Glaswand hindurch sich mit den inneren angehäuften Electricitätsmengen vereinigen, sodass nun aufs neue Entladung eintreten kann.

Dass nun aber trotz dieser allmählichen Ausgleichung der angehäuften Electricitäten der Entladungsverzug unter Umständen stundenlang andauern kann (bei Verwendung einer völlig constanten Electricitätsquelle vielleicht beliebig lang), beweist, dass neben der statischen Ladung der Gefässwände noch eine zweite Ursache vorhanden sein muss, welche den Durchgang des Stromes hindert.

Es folgt dies auch daraus, dass der Entladungsverzug, wenn auch in bedeutend geringerem Maasse noch bei Anwendung von Wechselstrom mit 100 Polwechseln pro Secunde zu beobachten ist. In solchem Falle betrug die mittlere Spannungsdifferenz der Electroden beim Durchgang der leuchtenden Entladung ca. 500 Volt, somit die maximale

$$500 \cdot 5{,}14 = 2570 \text{ Volt.}$$

Beim Auslöschen der Entladung mittels des Magneten stieg die Spannungsdifferenz auf 520 Volt im Mittel, somit 2673 Volt maximal, und konnte auf dieser Höhe auch nach Verschwinden des electrischen Feldes längere Zeit erhalten bleiben, bis schliesslich ohne ersichtliche äussere Veranlassung die Entladung wieder einsetzte und damit die maximale Spannung auf 2570 Volt zurückging.

Bei Hochfrequenzströmen konnte ich einen deutlichen Entladungsverzug nicht beobachten, selbst dann nicht, wenn das (eine Electrode enthaltende) Ende des Rohres zwischen die Pole des Magneten gestellt wurde.

Ein anderer Beweis dafür, dass nicht die statischen Ladungen der Gefässwände allein den Entladungsverzug be-

dingen, ist der Umstand, dass solche Verzüge auch bei Entladungen in freier Luft auftreten.

Entladungsverzüge in freier Luft. Bereits Faraday[1]) (1838) bemerkte, dass die Spannungsdifferenz der Electroden allein noch nicht vollkommen den Eintritt der Entladung bestimmt. Beispielsweise vermochte in einem Falle eine Spannungsdifferenz, welche unzureichend war, unter normalen Umständen einen 0,6 Zoll langen Funken zu erzeugen, in seinem Entladungsapparate Entladung hervorzurufen, während unmittelbar darauf eine Spannungsdifferenz, welche einer normalen Schlagweite von 0,8 Zoll entsprach, die Entladung nicht mehr hervorzubringen im Stande war. War zwischen zwei Electroden einmal eine Entladung übergangen, so fanden die folgenden Entladungen gewöhnlich bei geringerer Spannungsdifferenz statt, als wenn die Electroden noch unbenutzt waren.

„Dieser Effect", sagt Faraday, „rührt wahrscheinlich theilweise von der Erwärmung der Luft durch den vorhergehenden Funken, theilweise vom Staub, theilweise auch, wie ich vermuthe, von etwas her, was man bis jetzt bei den Entladungsbedingungen noch nicht erkannt hat."

Warburg[2]) beobachtete bei Versuchen mit einer Drehwaage, bei welcher die Luft verdünnt werden konnte, einen eigenthümlichen Einfluss der Zeitdauer der Ladung der Electroden.

„Verdünnt man, bis Ausströmen der Electricität erfolgt, so tritt dieses, wenn die erforderliche Verdünnung hergestellt ist, nicht sofort ein, sondern gewöhnlich erst nach einigen Minuten. Durch ein gelegentlich vorbeifliegendes Staubtheilchen scheint die Entladung vermittelt zu werden."

Neuerdings beobachtete G. Jaumann Entladungsverzüge bei allmählicher Steigerung der Spannungsdifferenz zweier Electroden durch Auseinanderziehen der mit denselben verbundenen Condensatorplatten.[3])

Ich habe diese Versuche Jaumann's bei einem Condensator von 78 cm Durchmesser wiederholt und bestätigt ge-

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen über Electricität, deutsch von Kalischer. 1. p. 398. § 1390.

2) Warburg, Pogg. Ann. 145. p. 595. 1872.

3) G. Jaumann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 104. IIa. p. 7. 1895.

funden. Beispielsweise war die Spannungsdifferenz der Kugeln des mit dem Condensator verbundenen Funkenmikrometers bei Aufheben der oberen Condensatorplatte 2400 Volt. Nach längerem Warten ging dann plötzlich ein Funke zwischen den Kugeln über und die Spannungsdifferenz sank auf 1500 Volt. Das Material der Electroden (Fe, Pb, Cu, Pt, Sn und Messing) war ohne Einfluss auf die Erscheinung.

Jaumann beobachtete auch, ebenso wie Faraday, dass durch starke Entladungen die Electroden derart verändert werden, dass Entladungsverzüge zunächst nicht mehr eintreten, sondern erst nach mehr oder minder langer Zeit. Durchblasen von Luft zwischen den Electroden war dabei ohne Einfluss.

Gerade die letzteren Beobachtungen scheinen mir darauf hinzuweisen, dass das Entladungshinderniss an der Oberfläche der Electroden zu suchen ist. Sollte es vielleicht in der Anlagerung einer electrisirten Luftschicht bestehen, welche ihre Electricität nicht an die Electrode abzugeben vermag? Eine dünne Oxydschicht würde die Anlagerung dieser Luftschicht begünstigen, starke Entladungen würden dagegen durch Beseitigung der Oxydschicht entgegengesetzt wirken. Schwache Entladungen könnten in Uebereinstimmung mit Jaumann's Beobachtungen die Oxydschicht und damit die Luftschicht verstärken. Die Wichtigkeit frisch polirter Oberflächen für Verlauf des Entladungsprocesses ist auch aus den Hertz'schen Untersuchungen zur Genüge bekannt.

Umgehung des negativen Glimmlichtes durch Funken und Lichtbogen. Würde man eine Electrode durch eine Leydener Flasche ersetzen, deren der anderen Electrode zugewandte äussere Belegung durch vorübergehende Ableitung zur Erde entgegengesetzt electrisch gemacht wurde wie die innere, so wäre der Verlauf der Kraftlinien etwa der in Fig. 17 dargestellte, d. h. die Kraftlinien umgehen die äussere Belegung, sodass beim Ueberschlagen eines Funkens dieser nicht die Belegung, sondern den weiter entfernten Stiel der Leydener Flasche treffen würde. Dieselbe Ueberlegung gilt für den Fall des negativen Glimmlichtes. Der Verlauf der Kraftlinien wird etwa der in Fig. 18 skizzirte sein und ein Funken *a* wird nicht zwischen den Spitzen der Electroden übergehen,

sondern von der Spitze der Anode zum Rande des negativen Glimmlichtes. Gleiches gilt für den Lichtbogen.

Bei Anwendung von Wechselströmen, speciell von Hochfrequenzströmen bildet sich das negative Glimmlicht abwechselnd an beiden Electroden aus. Beim Wechsel der Electrisirung kann sich aber der Schnelligkeit der Wechsel halber die electrische Luftschicht nicht entfernen, obschon sie von der Electrode abgestossen wird. Da die positive Entladung nur von der Spitze der Anode ausgeht, wird sie übrigens die Entladung nicht merklich beeinträchtigen, sodass man nun die Funken- oder Lichtbogenentladungen auf beiden Electroden über das negative Glimmlicht übergreifen sieht.

Da die positive Lufthülle an der Kathode schon vor Bildung des Glimmlichtes vorhanden ist, so lässt sich erwarten, dass sie auch vom Lichtbogen umgangen wird, wenn das Glimmlicht gar nicht auftritt. Dies zeigt sich in der That zuweilen in sehr auffälliger Weise.

Beispielsweise liess ich den Lichtbogen im Vacuum (4 mm Druck) zwischen einer 8 cm weiten halbkugelförmigen Messingschale und einem nur 1 mm davon entfernten 2 mm dicken Kohlestift, welcher als Anode diente, übergehen. Die Entladung wählte nicht den nur 1 mm langen directen Weg zwischen beiden Electroden, sondern den etwa 100 mal grösseren Umweg um die Aussenseite der Schale wie Fig. 19 zeigt, d. h. es blieben gerade diejenigen Theile der Electroden frei von Entladung, an welchen nach electrostatischen Gesetzen das Potentialgefälle am grössten hätte sein sollen.

Wurde auf die Schale ein ca. 10 cm hoher Kupferblechcylinder aufgesetzt mit einem 10 mm weiten Loch in halber Höhe, so bedeckte sich dieser Cylinder innen und aussen mit blauem Glimmlicht, der Lichtbogen zog sich aber durch die enge Oeffnung hindurch nach der Aussenseite des Cylinders bis zur Grenze des Glimmlichtes.

Bei Anwendung von Hochfrequenzstrom statt Gleichstrom gingen die Funken im Innern der Schale an dem Metall herauf bis zum Rand und an der Aussenseite wieder herunter.

Ventilwirkungen und einseitige Entladung. Dieselbe Vorrichtung wirkte, wohl aus gleichem Grunde beim Durchgang von Wechselströmen als Ventil, indem sie nur denjenigen

Strömen den Durchgang gestattete, für welche die Schale negativ war. Vermuthlich verursachte die positive Luftschicht, welche nicht rasch genug abgestossen werden konnte, eine solche Abflachung des Potentialgefälles, dass der Entladungsgradient an der Schale nicht mehr erreicht wurde, falls diese positiv electrisch war.

Einseitige Entladungen beim Durchgang von Wechselströmen, selbst von solchen, welche durch einen gewöhnlichen Transformator geliefert werden, zeigte auch die aus zwei nahestehenden Platten zusammengesetzte Entladungsvorrichtung, welche oben p. 312 besprochen wurde.

An beiden Platten erschien der röthliche Saum und das durch den dunkeln Raum davon getrennte bläuliche Glimmlicht, positives Licht dagegen fehlte. Wahrscheinlich war auch hier die positive Lufthülle das Hinderniss gegen das Zustandekommen der positiven Entladung.[1])

Erscheinungen bei sehr geringen Electrodendistanzen. Rückt die Anode der Kathode immer näher, bis sie in den dunkeln Kathodenraum eindringt, so bleibt ihre Oberfläche, soweit sie sich in dem dunkeln Raume befindet, wie aus älteren Versuchen von Hittorf[2]), E. Wiedemann und mir[3]) bekannt ist, vollständig dunkel, dort kann also kein Strom aus ihr austreten.

Ist, wie im vorigen angenommen wurde, der dunkle Raum von positiv electrischer Luft erfüllt, deren Spannung derjenigen auf der Anode vor Beginn der Entladung vergleichbar ist, so ist diese Erscheinung nicht auffällig.

Ein Beispiel dafür bietet bereits die Versuchsanordnung Fig. 4, wobei die Distanz der beiden Platten wesentlich geringer als die Dicke des dunkeln Raumes angenommen wurde.

Werden zwei grosse halbkugelförmige Electroden aus Messing angewandt, von welchen sich die als Anode dienende mit dicht anliegendem rothen Glimmlicht bedeckt, während die negative sich in dem durch die Dicke des dunkeln Kathodenraumes gegebenen Abstand mit blauem Glimmlicht überzieht, so fehlt an dem in diesen Raum eintauchenden Theile der

1) Vgl. auch E. Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. **49.** p. 22. 1893, und O. Lehmann, Electricität und Licht. p. 288 Anm. 1895.

2) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 197. 1869.

3) O. Lehmann, Molecularphysik. **2.** p. 288 u. f.

Anode das rothe Glimmlicht (Fig. 20). Die Kathode ist dabei gleichmässig mit dem bekannten röthlichen Lichtsaume bedeckt, welcher keine Aenderung erleidet, auch wenn man die Electroden noch wesentlich näher zusammenschiebt. Bei sehr geringer Distanz (etwa 1 mm bei 8 cm Durchmesser der Halbkugeln) entsteht indess auch dort eine dunkle Stelle, vermuthlich weil durch die starke Wärmeentziehung durch die Halbkugeln die dünne Luftschicht wesentlich niedrigere Temperatur annimmt als die Umgebung.

Ist die Kathode eine Röhre, welche in die Höhlung einer halbkugelförmigen als Anode dienenden Schale hineinragt (Fig. 21), so erscheint der Durchschnitt des dunklen Kathodenraumes mit der Oberfläche der Schale als dunkler Ring, während die übrige Oberfläche der Schale mit röthlichem Glimmlicht bedeckt ist. Von der dem Hohlraume der Röhre gegenüberliegenden Stelle der Schale zieht sich positives röthliches Licht in die Röhre hinein, sodass also der dunkle Raum geradezu eine Scheidewand zwischen den beiden von der Anode ausgehenden Strömungen bildet, von welchen sich die eine zur äusseren, die andere zur inneren Oberfläche der Röhre zieht.

Die Dicke des dunkeln Kathodenraumes. Entspricht die Dicke des dunkeln Kathodenraumes der Dicke der electrischen Luftschicht, so ist zu erwarten, dass sie da, wo diese Luftschicht sich weniger gut ausbilden kann, d. h. da wo vor Beginn der Entladung die Dichtigkeit der in die Kathode eindringenden Kraftlinien am geringsten war, ebenfalls am geringsten ist, umgekehrt beträchtlich da, wo die Kraftlinien zahlreich eindringen und wo durch Bildung dunkler Schichten in der positiven Entladung gemäss der früher geäusserten Ansicht über die Natur der Schichten[1]) ebenfalls Anhäufung positiv electrischer Luft bedingt wird.

Hiermit stimmen die Beobachtungen überein. Beispielsweise zieht sich da, wo die Kathode einspringende Winkel hat, wie bei Fig. 22, das blaue Glimmlicht in diese hinein, die Dicke des dunkeln Raumes ist daselbst geringer. Da von der Dicke der electrischen Luftschicht auch der Widerstand gegen die Entladungen abhängig ist, so erreicht in diesen

1) O. L., Wied. Ann. 55. p. 388. 1895.

einspringenden Winkeln die Stromstärke weit grössere Werthe als an den übrigen Theilen der Oberfläche, wie man daraus erkennt, dass dort das blaue Glimmlicht besonders intensiv auftritt und sich scheinbar sogar zu rothem positiven Licht verdichten kann.

Im Innern einer röhrenförmigen Kathode hat der dunkle Raum so geringe Dicke, dass sich gemäss Fig. 23 fast alle Stromlinien in die Röhre hineinziehen und diese vollständig von rothen positivem Licht erfüllt erscheint.

Setzt sich an einer Stelle an das negative Glimmlicht auf einer cylindrischen Kathode eine rothe positive Schicht an, so erscheint daselbst der dunkle Raume mehr oder minder beträchtlich aufgetrieben. Solche Anschwellungen erscheinen auch zuweilen dann, wenn die Schichten, welche sie veranlassen, zu lichtschwach sind um zur Wahrnehmung zu kommen. Verschiedene Beispiele an drahtförmigen Kathoden zeigen die Fig. 24 a—f. [1])

In besonders auffälliger Weise beobachtete ich diese Anomalien der Dicke des dunkeln Kathodenraumes bei einer halbkugelförmigen Kathode von 8 cm Durchmesser, an welcher in der Richtung des Pfeiles, Fig. 25, eine positive Entladung vorbei geleitet wurde. Statt dass, wie gewöhnlich, die Kathode sich vollständig mit Glimmlicht überzog, erschien der bestrichene Theil davon frei und der Rand des Restes war beträchtlich von der Oberfläche der Kathode abgehoben bis zu etwa dem 5fachen der normalen Dicke des dunkeln Raumes und lief schliesslich in eine röthliche positive Schicht aus. Ausserdem war ein Stück der Glimmlichthülle, wie aus der Figur zu ersehen, abgerissen und stand mit einer zweiten positiven Schicht in Verbindung. Denkt man sich eine solche Schicht als Strömung in der Richtung des Pfeiles, so muss da, wo sie aufhört, positive Electricität sich ansammeln, also die Dicke des dunkeln Raumes vergrössert erscheinen. Umgekehrt wird da, wo der Strom in die nächste Schicht eindringt, negative Electricität sich ansammeln, d. h. die Dicke des dunkeln Raumes sich vermindern. Das abgerissene Stück der Glimmlichthülle schiebt sich deshalb scheinbar unter die

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 11. p. 696. Fig. 30 u. 31. 1880.

andere Glimmlichtmasse, da es dort weit geringeren Abstand von der Kathodenoberfläche hat als am Ende, wo es in die positive Schicht ausläuft.

Darauf, dass die Dicke des dunkeln Raumes von der Beschaffenheit des Gases und nicht von unsichtbaren Vorgängen im Aether, Interferenz von Wellen u. dgl. abhängt, weist übrigens auch die bekannte Thatsache hin, dass sie in engster Beziehung steht zum Druck des Gases und dass das durch den dunkeln Raum bedingte Kathodengefälle charakteristisch ist für die chemische Natur des Gases.

Einfluss von Strömungen im Gase. Man kann nun fragen, wird eine Deformation des dunklen Raumes und des negativen Glimmlichtes auch hervorgerufen, wenn man durch Blasen die electrische Luftschicht beseitigt? Die Antwort liegt scheinbar nahe, man möchte annehmen, dass dies möglich ist und doch lässt sich der Versuch nicht ausführen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die electrisirte Luftschicht wieder herstellt, nachdem sie auf mechanischem Wege entfernt wurde, ist dieselbe, mit welcher überhaupt Entladung erfolgt, also gegenüber allen Geschwindigkeiten, die wir der Gasmasse auf mechanischem Wege mittheilen können, ungeheuer gross. Die Erscheinungen sind deshalb in ruhendem und bewegtem Gase nahezu dieselben. Eine Aenderung ist nur insofern zu bemerken, als durch Blasen die erhitzte und deshalb den Strom besser leitende Luftschicht abgelenkt und hierdurch die Bahn der Entladung verschoben wird.

Wurde z. B. als Kathode eine Messingröhre, als Anode die bereits oben erwähnte Messingschale benutzt, so trat zunächst das rothe Glimmlicht auf letzterer, wie Fig. 26 zeigt, seitlich auf, da die Entladungsbahn durch den an der Kathode sich hinaufziehenden heisseren Luftstrom nach oben geführt wurde.

Leitete man nun aber einen Luftstrom durch das Messingrohr gegen die Schale, so wurde dieser durch die Entladung im Innern des Rohres sehr stark erhitzt, und das positive Glimmlicht erschien da, wo er die Schale traf, d. h. am Boden derselben in der Verlängerung der Kathode (Fig. 27).

Im umgekehrten Falle, d. h. wenn die Röhre positiv war, bedeckte sie sich mit kleinen Häufchen von rothem Glimmlicht, währenddem die Innenseite der Schale bis nahe zum Rande

mit blauem Glimmlicht bedeckt war (Fig. 28). Wurde nun Luft eingeleitet, so rückten die rothen Lichtpunkte an der Anode in die Höhe und verschmolzen zu einer einzigen Glimmlichtschicht und das negative Glimmlicht an der Schale nahm beträchtlich an Ausdehnung zu, sodass es über den Rand hervortrat und sich zuweilen noch weit an der Aussenseite herunterzog (Fig. 29). Offenbar wurden sämmtliche Stromlinien durch den beim Auftreffen auf die Schale nach oben abgelenkten Luftstrom nach oben mitgenommen.

Einfluss der Erneuerung der Kathodenoberfläche. Aus demselben Grunde, weshalb Luftströmungen die Entladung nicht beeinflussen, bleibt auch fortwährende Aenderung der Kathodenoberfläche ohne erheblichen Einfluss.

Wurde z. B. als Kathode ein mit Quecksilber gefülltes Eisengefäss von 9 cm Durchmesser verwendet, so erschienen auf demselben beliebig zerstreute blaue Glimmlichtflecke *b b b* Fig. 30, gegen welche sich röthliche positive Lichtfäden von der Anode hinzogen. Wurde nun in der Richtung des Pfeiles von unten Quecksilber eingeleitet, welches eine schwache Verwölbung *a* auf der Quecksilberoberfläche hervorbrachte, so zog sich sofort das blaue Glimmlicht dahin und blieb dort fest stehen, während die Flecke *b b b* beständig im Wandern begriffen gewesen waren. Dieser Einfluss erklärt sich augenscheinlich durch die grössere Reinheit der Quecksilberoberfläche an der Stelle *a*. Bei stärkeren Strömen zog sich die Entladung nach dem Punkte *c*, d. h. dahin, wo das abfliessende Quecksilber sich in Tropfen auflöste, also eine völlig reine Oberfläche entstand.

Gleiches war der Fall, wenn man das zufliessende Quecksilber als Springbrunnen in der Mitte der Schale aufsteigen liess. Bei Glimmentladung erschien der ganze zusammenhängende Strahl des Springbrunnens mit blauem Glimmlicht bedeckt in gleicher Weise wie eine drahtförmige Kathode. Bei Lichtbogenentladung nahm der Lichtbogen seinen Ausgang von der Stelle des Strahles, wo sich derselbe in Tropfen auflöste.[1])

1) Man hat damit ein Mittel, diese Stelle zu erkennen, denn bei bei Beobachtung mit freiem Auge erschien der Strahl auf sehr viel (etwa zehnfach) grössere Länge zusammenhängend.

IV. Gibt es continuirliche Entladungen?

Nach Faraday's Vorstellungsweise sind continuirliche Entladungen unmöglich, da jede Entladung disruptiver Natur ist und eine Substanz nur einmal oder in Intervallen nach jeweiliger Wiederherstellung, nicht aber continuirlich zerrissen werden kann.

Hiermit stimmt vortrefflich überein, dass bei Vergrösserung der Stromstärke die Spannungsdifferenz der Electroden nicht dem Ohm'schen Gesetze entsprechend zunimmt, sondern im wesentlichen constant bleibt[1]), da eben Vergrösserung der Stromstärke nur Vermehrung der Zahl der Einzelentladungen bewirken kann.

Ferner harmonirt damit, dass die pro Secunde entwickelte Wärmemenge nicht wie die Stromwärme in Metalldrähten proportional zum Quadrat der Stromintensität ist, sondern zur ersten Potenz derselben.[2])

Versieht man ein grosses weites electrodenloses Geissler'sches Rohr mit ausgedehnten äusseren Belegungen und verbindet diese mit den Polen einer Hochspannungsaccumulatorenbatterie, sodass der Strom genöthigt ist, die Glaswand, ohne sie zu durchbrechen, zu durchdringen, so sieht man das Rohr in regelmässigen Intervallen aufleuchten[3]) und zwar sind die Pausen zwischen den einzelnen Entladungen um so kleiner, je besser die Glaswand leitet. Durch Verminderung ihres Widerstandes durch Erhitzen könnte die Folge der Entladungen eine so rasche werden, dass sie sich einzeln nicht mehr unterscheiden liessen und zur Erkennung der Intermittenzen der Drehspiegel oder das Telephon erforderlich würde. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung eines Rohres mit Electroden, wenn man die Stromstärke durch Einschaltung grosser Widerstände genügend vermindert. Vergrössert man umgekehrt die Stromstärke, so tritt nach Gassiot[4]), Hittorf[5]) und Hertz[6])

1) Edlund, Pogg. Ann. **131.** p. 586. 1867 u. O. L., Electr. u. Licht p. 282 und 308.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 57. 1876 u. O. L., Electr. u. Licht p. 304.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. **47.** p. 428. 1892.

4) Gassiot, Pogg. Ann. **119.** p. 131. 1863.

5) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 568. 1879.

6) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 786. 1883.

plötzlich eine Aenderung ein, die Lichtstärke verdreifacht sich und die Entladung ist nunmehr stetig.

Am Schlusse seiner bekannten Abhandlung über Glimmentladung äussert sich Hertz[1]) geradezu: „Durch die beschriebenen Versuche glaube ich bewiesen zu haben, dass bis zur Beibringung stärkerer Beweismittel für das Gegentheil wir die Batterieentladung als continuirlich, also die Glimmentladung nicht als nothwendig disruptiv anzusehen haben."

Ich habe mich dieser Hertz'schen Schlussfolgerung bisher nicht anschliessen können, da eine beim Operiren mit Leydener Flaschen gar oft gemachte Erfahrung mich daran hinderte.

Es ist allgemein bekannt, dass stark geladene Leydener Flaschen, insbesondere wenn eine Spitze das Ausströmen der Electricität erleichtert, einen zischenden Ton hören lassen, der durch intermittirende Büschelentladungen hervorgebracht wird. Ziehen wir die Electroden einer mit Leydener Flaschen verbundenen Influenzmaschine weit auseinander, so erhalten wir beim Drehen der Maschine ebenfalls zirpende Büschelentladungen wie ohne Flaschen, und doch ist in diesem Falle der Widerstand des die Belegungen verbindenden metallischen Schliessungskreises verschwindend klein!

Das Knistern der Leydener Flaschen bei nahezu beendigter Ladung beruht auf intermittirenden Büschelentladungen, welche sich vom Rande der Belegungen aus auf der unbelegten Glasfläche ausbreiten.

Bei meinen ersten Untersuchungen über electrische Entladungen unter dem Mikroskop[2]), welche nur sehr geringe Electricitätsmengen erforderten, benutzte ich stets als Electricitätsquelle eine Influenzmaschine, an welche zuweilen mittels hoher Widerstände grosse Leydener Flaschen angeschlossen wurden, welche als Reservoire dienten. Die Spannung blieb durchaus constant, da die Influenzmaschine durch einen kleinen Gasmotor in constanter Drehung gehalten wurde und die minimalen Ströme, welche mittels Saugspitzen oder Flammen entnommen wurden, die Spannung so wenig änderten, dass ganz

1) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 815. 1883.

2) O. L., Wied. Ann. **11.** p. 686. 1880. Der Apparat ist hier nicht beschrieben. Einen Theil desselben zeigt Fig. 370 in meinem Buche Molecularphysik I, p. 837.

dieselben Resultate erzielt werden mussten, wie wenn die Stromquelle eine galvanische Batterie gewesen wäre.

Hittorf[1]) beschreibt übrigens einen Versuch, welcher zeigt, dass auch bei wirklichen Batterieentladungen die Erscheinungen ganz dieselben sind. An den zugespitzten Enden der Poldrähte seiner vielzelligen Chromsäuretauchbatterie bildeten sich mikroskopische Büschelentladungen, welche, wie er selbst sagt, *stets intermittirend* waren, unabhängig vom Widerstand der Poldrähte.

Der Hauptversuch von Hittorf und Hertz, welcher die Continuität der Entladungen beweisen sollte, bestand nun darin, dass die Electroden mit den Belegungen eines Condensators verbunden und aus dem Mangel eines Einflusses geschlossen wurde, dass die Entladungen unmöglich discontinuirlich sein könnten.

Würde man nun aber bei dem erwähnten Hittorf'schen Versuche die Pole der Batterie mit einem Condensator verbunden haben, so hätte dies selbstverständlich auf die intermittirenden Büschelentladungen nicht den mindesten Einfluss gehabt. Dasselbe wäre der Fall gewesen, wenn die Drahtspitzen in ein electrisches Ei gebracht und die Luft verdünnt worden wäre. In diesem Falle sind freilich die Intermittenzen nicht mehr wahrnehmbar, da indess alle Uebergänge bis zur deutlich pulsirenden Entladung auftreten können, wenn man den Luftdruck nach und nach bis auf gewöhnlichen Atmosphärendruck erhöht, so liegt kein Grund vor anzunehmen, dass im Vacuum im Gegensatz zu den Entladungen in freier Luft die Strömung stetig erfolge.

Um den Einfluss des Condensators auf derartige Entladungen im luftverdünnten Raum zu prüfen, gebrauchte ich ein electrisches Ei, gebildet aus einem tubulirten Luftpumpenrecipienten mit Teller, von ca. 30 cm Durchmesser. Die Electroden waren 3 cm dicke, 6 cm lange, cylindrische, massive Kupferklötze.[2]). Der Luftdruck betrug 0,5—2 mm Quecksilber, die Spannung vor dem Durchgang der Entladung 1000 bis 1100 Volt, während derselben 600 Volt, die Stromstärke, so lange nur Glimmentladung auftrat, 10—30 Milliampère, bei

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 602. 1879.

2) Gewöhnliche Electroden werden bei den gebrauchten starken Strömen rasch glühend und schmelzen ab.

anderen Entladungsarten bis zu 100 Milliampère und mehr, beim Eintritt des Lichtbogens 1—5 Amp. Die Regulirung der Stromstärke erfolgte mittels eines Wasserwiderstandes.

Mit diesem Apparate constatirte ich, dass die Hittorf-Hertz'schen Resultate über den Einfluss der Anschaltung eines Condensators durchaus nicht den Sachverhalt vollständig darlegen und dass die Behauptung, die Anschaltung eines Condensators übe auf die stetige Batterieentladung gar keinen Einfluss aus, geradezu unzutreffend ist.

Ist die Stromstärke nur gering (etwa 10 Mikroampère) und ebenso die Capacität des Condensators (z. B. 0,01 Mikrof.)[1]), so macht sich allerdings kein Einfluss der Anschaltung des Condensators an die Electroden des electrischen Eies bemerkbar, selbst nicht bei beträchtlicher Erhöhung der Stromstärke.

Verwendet man aber statt des erwähnten Condensators einen solchen von 2 Mikrof., so bleibt die Glimmentladung überhaupt aus und man erhält statt deren eine mehr oder minder rasche Aufeinanderfolge blendend heller rother Funken mit grünen Metalldampfbüscheln an den Enden, welche um so rascher aufeinander folgen, je mehr man den Widerstand verkleinert, d. h. die mittlere Stromstärke erhöht, bis sie schliesslich zu der scheinbar constanten Lichtbogenentladung von gleichem Aussehen verschmelzen.

Bei Anwendung eines Condensators von ca. 0,23 Mikrof. Capacität waren die Funken nur blass und folgten sich bei geringer Stromstärke in langen Zwischenräumen. Bei der kleinsten Stromstärke traten sie überhaupt nicht auf, sondern nur Glimmentladung, welche stetig erschien.

Bei Verminderung der Capacität auf die Hälfte (0,125 Mf.) bewirkte die Anschaltung des Condensators eine Aenderung nur bei den grossen Stromstärken und zwar traten neben der scheinbar continuirlichen Glimmentladung sehr blasse Funken auf, von welchen im wesentlichen nur die glänzenden Endpunkte an den Electroden sichtbar waren.

Die Spannung blieb trotz der ab und zu auftretenden Funkenentladungen durchaus constant und nur die Entladungen der Condensatoren von grösserer Capacität bedingten ein mehr

1) Ich gebrauchte hierzu eine Batterie von 34 Leydener Flaschen.

oder minder starkes Vibriren der Aluminiumblättchen der Electroskops. Es konnte somit das zeitweise Auftreten der Funken nicht darauf zurückgeführt werden, dass allmähliche Ladung des Condensators stattfand und Entladung nach Erreichung einer bestimmten Spannung. Die Ladung vollzog sich vielmehr jeweils nach einer Funkenentladung fast momentan, sodass die Electroskopblättchen sich während dieser Zeit nicht merklich bewegen konnten. Dass dann eine je nach dem Widerstand der Leitung mehr oder minder lange Zeit verfloss, bis die neue Entladung eintrat, muss eine andere Ursache haben und beweist, dass ein Pulsiren der Entladung möglich ist, selbst wenn die Spannung vollkommen constant bleibt und das Gas bereits von Glimmentladung durchsetzt ist — ganz wie bei der Electrisirmaschine ab und zu Funken auftreten können, während von den Conductoren Büschel ausstrahlen, und zwar in um so schnellerer Folge, je mehr die Wirksamkeit der Maschine gesteigert wird. Bei grossen Stromstärken veranlasst das Anschalten eines grossen Condensators eine so rasche Aufeinanderfolge von Funken, dass ein schriller lauter Ton entsteht.

Aehnlich verhalten sich Geissler'sche Röhren, doch sind die meisten zu dem Versuche nicht zu gebrauchen, da die Electroden viel zu schwach sind, um die erforderlichen grossen Stromstärken auszuhalten. Am besten eignen sich solche, welche dem Stromdurchgang an sich einen grossen Widerstand bieten infolge davon, dass die Kathode bis zur Spitze mit Glas umhüllt ist; ferner auch solche, in denen das Gas bis zum Auftreten des grünen Phosphorescenzlichtes verdünnt ist.

Dass in letzteren, namentlich bei geringer Kathodenoberfläche, die Entladung selbst bei Anwendung von Batteriestrom intermittirend ist, kann man öfters schon an dem Tönen oder Klirren (bei Anwesenheit loser Theile) erkennen, welches der Durchgang des Stromes verursacht. Bei diesen erzeugt die Anschaltung eines Condensators schon bei sehr geringer Stromstärke und Capacität die pulsirenden Funkenentladungen. Ich habe die Versuche bei sehr vielen Vacuumröhren wiederholt und immer mit dem gleichen Erfolge.

Am auffallendsten gestalteten sich die Erscheinungen bei einem nur 5 mm weiten Rohr von 4,3 m Länge, welches aller-

dings nicht mehr durch die Accumulatorenbatterie gespeist werden konnte, sondern Anwendung der Hochdruckinfluenzmaschine erforderte. Die Electroden derselben waren durch nasse Schnüre mit einer grossen Flaschenbatterie von ca. 0,01 Mikrofarad Capacität in Verbindung gebracht, und die Electroden des Rohres ohne nennenswerthe Widerstände mit letzterer verbunden. Man sah zunächst an den Electroden Licht auftreten, welches sich immer weiter gegen die Mitte zu erstreckte, bis schliesslich eine continuirliche Lichtsäule beide Electroden verband. Obschon dieser Strom anscheinend continuirlich war und schon mit Rücksicht auf die grosse Capacität der Flaschen den Hittorf-Hertz'schen Anschauungen zufolge nicht hätte intermittirend sein können, so trat doch nach einiger Zeit plötzlich eine glänzende Entladung der Batterie durch das Rohr hindurch ein, und nun wiederholte sich die Entwickelung der Lichterscheinungen von Anfang an.

In diesem Falle dürfte übrigens auch die Ladungszeit des Condensators auf die Grösse der Intervalle zwischen den einzelnen Funkenentladungen von Einfluss gewesen sein.

Auf welche Weise ist nun das spontane Auftreten von Funken zu erklären?

Nach den früher dargelegten Versuchsergebnissen[1]) ist zum Auftreten der Funken- oder Lichtbogenentladung erforderlich, dass an einer Stelle einer Electrode die Stromwärme so hoch ansteigt, dass daselbst Metalldampf entsteht. Damit wird das Gleichgewicht labil, denn mit zunehmender Stromstärke sinkt die Spannung infolge immer reichlicherer Bildung gut leitenden Dampfes, das Glimmlicht schrumpft auf einen hellen Punkt zusammen, der dunkle Kathodenraum verschwindet und die positive Lichtsäule contrahirt sich zu einem mehr oder minder dünnen, in dichterer Luft vielfach verbogenen glänzend weissen Faden, den Funken, vorausgesetzt, dass das ohne erheblichen Widerstand an die Electrode angeschlossene electrische Reservoir nur geringen Vorrath an electrischer Energie enthält, sodass die zur Bildung des Metalldampfes erforderliche Arbeit nur für kurze Zeit geleistet werden kann.[2])

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 369. 1895.

2) Die Dauer des Funkens berechnet sich demgemäss aus der Capacität und Spannung der Conductoren und der latenten Verdampfungswärme des Metalls der Electroden.

Ist das Reservoir gross, beispielsweise eine galvanische Batterie oder eine kräftige Dynamomaschine. so setzt sich die Bildung des Metalldampfes fort, die Entladung erscheint als Lichtbogen. Dass dies keine wesentliche Aenderung bedeutet, habe ich bereits an der citirten Stelle gezeigt. Es gibt Entladungsformen, die am einen Ende als Lichtbogen oder Funken bezeichnet werden müssen, am anderen als Gasentladungen. Sind also letztere intermittirend, so gilt dies auch vom Funken und Lichtbogen.

Warum treten nun aber scheinbar ohne allen Anlass und doch in ziemlich genau vorauszubestimmenden aus Leitungswiderstand und Condensatorcapacität zu berechnenden Intervallen Funken auf? Ich vermuthe, dass die Ursache, ebenso wie diejenige der oben besprochenen Entladungsverzüge, in einer allmählichen Aenderung der die Kathode überziehenden electrischen Luftschicht bedingt ist, welche sich um so rascher vollzieht, je grösser die Stromstärke ist.

Jedenfalls dürfte der Beweis erbracht sein, dass aus der Constanz der Stromstärke in den Zuleitungen nicht auf constanten Strom in der Funkenstrecke geschlossen werden darf. Damit fällt aber auch der Hertz'sche Beweis für die von der Strombahn unabhängige Existenz der Lichterscheinungen und wir dürfen versuchen, aus letzteren den Verlauf der Stromlinien zu ermitteln.[1])

V. Die Stromlinien der Kathodenstrahlen.

Schon früher habe ich die sogenannten Kathodenstrahlen als Entladungen gegen die Glaswand gedeutet, welche jeweils durch sofort folgende Entladungen seitens der Anode wieder unelectrisch oder entgegengesetzt electrisch gemacht wird. Man hat dem entgegengehalten, dass dann beim Ableiten der Glaswand infolge der Heranziehung entgegengesetzter Influenzelectricität durch den ableitenden Draht die Lichterscheinungen an der betreffenden Stelle in verstärktem Maasse auftreten müssen, während bei Batterieentladungen[2]) sich keinerlei Einfluss der Ableitung bemerkbar macht.

1) O. L., Wied. Ann. l. c. p. 373.

2) Bei unzureichenden Electricitätsquellen, wie Inductorium und Electrisirmaschine, entstehen sogenannte secundäre Kathodenstrahlen.

Dieser Einwand berücksichtigt indess nicht, dass die electrischen Störungen bei der Entladung möglicherweise so rasch verlaufen, dass sie nicht einmal bei Anschaltung eines Condensators mit metallischen Zuleitungen sich bis zu dessen Belegungen fortpflanzen können. Eine Bewegung der Electricität in dem ableitenden Draht ist in solchem Falle nicht möglich.

Durch folgenden Versuch kann man sich aber leicht davon überzeugen, dass auch bei Batterieentladungen Ströme zur Glaswand und zurück möglich sind.

Ueber das früher benutzte Plattenpaar (Fig. 4) wird ein ziemlich dicht anschliessendes Becherglas gestürzt (Fig. 31), sodass, wenn die obere Platte Kathode ist, der dunkle Raum sich nicht mehr entwickeln kann. Man sieht dann von der Unterseite der Anode eine bläuliche Lichtmasse sich um den Rand des Becherglases herum nach oben ziehen, wo sie auf dem die Kathode bedeckenden Boden des Becherglases endet.

Dieser Verlauf der Entladung ist weder mit der Annahme geradlinig fortschreitender Kathodenstrahlen, noch mit der Annahme continuirlicher Entladungen verträglich, erscheint aber ganz selbstverständlich nach der von mir dargelegten Auffassungsweise. Da die Kathode dicht mit positiver Luft umhüllt ist, findet zunächst Büschelentladung zwischen der freien Fläche der Anode und dem Boden des Becherglases um den Rand des letzteren herum statt, wodurch der Boden positiv electrisch wird. Alsdann entladet sich auf demselben Wege die Kathode und beseitigt die positive Ladung des Glases wieder, sodass der Process von neuem beginnen kann.

Ist die obere Platte Anode, so bleibt das blaue Licht — die Kathodenstrahlen — in das Becherglas eingeschlossen (Fig. 32). Kleine Säulchen von positivem Licht zwischen den Plattenrändern und dem Becherglas deuten an, dass nun die Entladung, welche infolge der grösseren Ausdehnung der freien Kathodenoberfläche bei geringerer Spannung eintritt, von der Anode gegen die Innenwand des Becherglases stattfindet. Letztere wird sodann in gleicher Weise wie zuvor durch die Kathodenstrahlen oder Glimmlichtstrahlen entladen.

Sehr deutlich zeigte sich ferner der Uebergang des Stromes zur Glaswand bei einer gewöhnlichen Crookes'schen Röhre

mit drahtförmiger Anode und plattenförmiger Kathode, als dieselbe zwischen die Pole eines Magneten gebracht wurde.

Das von der Mitte der Kathode ausgehende intensive Kathodenstrahlenbündel wandte sich magnetisch abgelenkt zur Seitenwand der Röhre, daselbst intensives grünes Licht erzeugend. Nach demselben grünen Lichtfleck zog sich aber auch die infolge des vergrösserten Widerstandes stark contrahirte und dadurch sichtbar hervortretende positive Entladung, wie die Fig. 33 zeigt. Augenscheinlich findet hier eine Durchkreuzung der Stromlinien statt, was bei continuirlichem Strom unmöglich ist. [1])

Noch auffallender tritt die Durchkreuzung der Stromlinien hervor bei der in Fig. 34 dargestellten, von Hittorf angegebenen Form der Vacuumröhre. Das von der winkelförmig gebogenen, bis auf die Spitze in Glas eingeschlossene Kathode ausstrahlende negative Licht breitet sich ohne Rücksicht auf die Stellung der Anode *b* in den leeren Raum der Röhre aus und kann sich bei genügender Verdünnung bis zu den Glaswänden erstrecken.

Das positive Licht, welches stets die Grenze des negativen aufsucht, ist genöthigt, das blaue Licht zu durchdringen. Scheinbar war der von einer Accumulatorenbatterie gelieferte Strom dabei vollkommen stetig; es ist aber unmöglich, dass bei stetigem Strom an derselben Stelle Strömung nach zwei entgegengesetzten Richtungen stattfindet.

Dass das positive Licht thatsächlich bis zur Grenze des negativen reicht, erkennt man deutlich bei magnetischer Ablenkung der Strahlen. Die Entladung nimmt dann bei geeigneter Lage des Magneten die in Fig. 35 gezeichnete Form an, wenigstens solange der Magnetismus schwach ist. Bei Verstärkung desselben verschwinden alle von der Kathode ausgehenden Strahlen mit Ausnahme derjenigen, welche in die Richtung der magnetischen Kraftlinien fallen.

Sehr grosse Ausdehnung nehmen die Kathodenstrahlen bei dem auf p. 313 beschriebenen Versuche in der 20 cm weiten Glasflasche mit punktförmiger Kathode in der Mitte an, wenn die Verdünnung genügend weit getrieben wird, dass die über

1) Vgl. auch E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 780. 1883.

der Kathode erscheinende halbkugelige blaue Lichtmasse die Glaswand erreicht. Diese phosphorescirt sodann grün.

Befindet sich die Kathode im Innern einer netzförmigen, sie vollständig umgebenden Anode, so wird wieder zunächst Bildung der positiven Hülle um die Kathode und positive Ladung der Glaswand erfolgen und dann erst leuchtende Entladung von der Kathode zur Glaswand, sodass man, wie zuerst Goldstein beobachtete, die Kathodenstrahlen aus den Poren der Anode herausdringen sieht (Fig. 36).

Kehrt man die Electrisirung der Electroden um, sodass die Drahtnetzhülle Kathode wird und die Anode sich innen befindet, so sollte man nach der gewöhnlichen Auffassung von der Existenz von „Kathodenstrahlen" erwarten, dass nunmehr die Glaswände des Gefässes besonders lebhaft phosphoresciren und das ganze Innere mit blauem Lichte angefüllt sein würde. In Wirklichkeit verhält es sich gerade umgekehrt, Glaswand und Gasinhalt des Gefässes bleiben dunkel, mit Ausnahme eines schwachen Lichtnebels in der Nähe der Kathode, und der Entladungsvorgang spielt sich vollständig im Innern des Drahtkorbes ab. Es ist dies auch leicht verständlich, da in diesem Falle nur wenig positiv electrische Luft zu den Wandungen des Gefässes gelangen kann, weil sie beim Durchdringen durch die Poren der Kathode festgehalten wird und schliesslich Entladung veranlasst, während im umgekehrten Falle fast alle positive Luft ungehindert zur Glaswand gelangen kann, da sich auf der Kathode ein Ueberzug bildet, welcher den Potentialabfall im Innern des Drahtkorbes stark vermindert.

Der Unterschied wird besonders auffällig, wenn man das Gefäss auf einen Magnetpol stellt. Die aus dem Drahtnetz im ersten Falle herauskommenden Strahlen verschwinden bis auf diejenigen, welche die Richtung der durch die Kathode gehenden magnetischen Kraftlinie haben, welche nun stärker leuchtend werden (Fig. 37). Im anderen Falle sieht man im Innern des Drahtkorbes einen blauen Ring senkrecht zur Kraftlinie, offenbar durch Rotation der Entladung um letztere entstehen (Fig. 38). Auch im ersten Falle kann übrigens directe Entladung zwischen den beiden Electroden erhalten werden, sodass also keine Kathodenstrahlen aus dem Drahtnetz kommen,

wenn man eine Funkenstrecke in den Schliessungskreis einschaltet. Die Spannung wächst dann so stark an, dass die positive electrische Lufthülle der Kathode unwirksam wird.

Ist die Drahtnetzelectrode negativ, so kann man auch die positive Entladung die negative durchsetzen sehen. Die Anode umgiebt sich nämlich mit bläulichem Licht, welches an einer Stelle oder an mehreren die Poren des Drahtnetzes durchbricht und aussen unmittelbar in einen blauen Büschel übergeht. Offenbar bewirkt die Erhitzung der Luft, dass die Entladung sich immer an derselben Stelle wiederholt und positiver und negativer Büschel vollständig zusammenfallen, scheinbar ein homogenes Lichtgebilde darstellend.

Die Structur dieser combinirten Büschel tritt deutlicher hervor bei Anwendung einer cylindrischen Kathode aus Kupferblech von 10 cm Durchmesser, in welche Löcher verschiedener Grösse angebracht sind, bei Benutzung der Dynamomaschine als Stromquelle.

Das Blech überzieht sich innen und aussen mit blauem Glimmlicht, welches sich auch um die Ränder der Oeffnungen herumzieht, wenn diese genügend weit sind, um den dunkeln Kathodenraum aufzunehmen. Aus den engeren Oeffnungen tritt nur ein schmaler Glimmlichtsaum nach der Aussenseite und in der Mitte der Oeffnung erscheint gewöhnliches röthliches Licht. Bei sehr engen zeigt sich nur das geschichtete rothe Licht, welches sich in einen schmalen Pinsel verlängernd gegen die nächste grössere Glimmlichtfläche hinbiegt (Fig. 39) oder auch gerade aus nach der Glaswand weist. Dabei kann gleichzeitig auch ein von dem Glimmlichtsaum der Oeffnung gebildeter blauer Trichter auftreten. An den Wänden des Blechcylinders zeigt sich öfters geschichtetes positives Licht, dessen Schichten senkrecht zur Oberfläche des dunkeln Raumes stehen, d. h. sich fächerförmig um den scharfen Rand des Bleches anordnen.

Man sieht also, dass sich die positive Entladung dicht an der Grenze des dunklen Raumes hinzieht und nicht oder nur zum Theil durch diesen in die Kathode eintritt, sondern grösstentheils gegen die Glaswand hin fortsetzt, welche dadurch positiv electrisirt wird. Die Kathodenstrahlen, welche die Wand wieder entladen, werden nicht sichtbar.

Fragen wir uns nun, aus welchem Grunde eine Entladung nach der Wandung des Gefässes stattfindet, so finden wir die Antwort wieder in der den Durchgang der Entladung erschwerenden positiven Luftschicht im dunklen Kathodenraum. Derselbe erfolgt ganz ähnlich, wie wenn die Kathode mit einer dünnen Schicht eines Isolators bedeckt wäre.

Bekanntlich kann man nach W. Holtz durch Bedecken einer scheibenförmigen Kathode aus Metall mit Seidenzeug ähnliche Wirkungen auch in freier Luft hervorbringen.[1]) Das durch den electrischen Wind von Seiten der Anode positiv gemachte Seidenzeug haftet, ohne seine Electricität zu verlieren, mit grosser Kraft an der Kathode und veranlasst, dass hier nicht wie gewöhnlich Büschel-, sondern Glimmentladung eintritt, welche ähnliche Schattenerscheinungen erzeugt, wie sie als Wirkungen der Kathodenstrahlen bekannt sind.

Bei dem in Fig. 4 dargestellten Versuch wird, falls die obere Platte Kathode ist, die Glimmerplatte, welche dieselbe bedeckt, bald an einer Stelle durchbohrt und aus der entstandenen Oeffnung tritt ein dünnes Bündel Kathodenstrahlen senkrecht auf der Platte aufstehend. Dasselbe verändert fortwährend seinen Ort, indem es das Glimmerblatt weiter anfrisst, sodass die Oeffnung sich zu einem mannigfaltig gekrümmten und gewundenen Schlitz erweitert.

Dass ein solches Glimmerblatt starke Electrisirung annehmen kann, ohne sie an dicht anliegendes Metall abzugeben, kann man an einem Condensatorelectroskop beobachten, bei welchem Glimmer das Dielectricum zwischen den Condensatorplatten bildet, wenn man die Platten kurz schliesst und sie dann trennt. Auch Behauchen und Bestreichen mit der Flamme ist nur insofern wirksam, als die dadurch gebildete Feuchtigkeitsschicht entgegengesetzte Influenzelectricität heranzieht.

Erfolgt Durchbrechung der die Kathode einhüllenden Luftschicht d. h. tritt Ausgleich ihrer positiven Electricität mit der negativen der Kathode ein, so wird gleichzeitig die negative Spannung der Kathode auf die Grenze der von der Entladung durchsetzten Luftschicht übertragen und die Entladung muss

1) O. Lehmann, Molecularphysik 2. p. 309; Quincke, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 28. p. 525. 1895.

sich weiter fortsetzen in Bahnen, welche zur Oberfläche der Kathode senkrecht stehen, da nur die Kraftlinien in Betracht kommen, welche durch die mit der Entladung fortschreitende Electricitätsmenge erzeugt werden.

Dass thatsächlich die Glimmlichtstrahlen zugleich Kraftlinien (wenn auch nur momentan) sind, geht daraus hervor, dass die zerstäubte Kathodenmaterie sich an der Glaswandung da absetzt, wo die Glimmlichtstrahlen auftreffen, also z. B. bei Ablenkung der Glimmlichtstrahlen durch den Magneten nicht gleichmässig um die Anode herum, sodern da, wo die magnetischen Curven auftreffen, welche in diesem Falle die Bahn der Glimmlichtstrahlen bezeichnen.[1]) Dass das grüne Fluorescenzlicht nicht eine Eigenthümlichkeit der Kathodenstrahlen ist, sondern nur durch rasch einander folgende Ladungen und Entladungen der Glaswand bedingt wird, geht daraus hervor, dass es auch durch hinreichend intensives positives Licht hervorgerufen wird.[2]) Vermuthlich sind es auch solche rasch aufeinander folgende electrische Störungen, welche die von Lenard beobachteten Erscheinungen beim Auftreffen auf Aluminiumfolie, welche eine Oeffnung gegenüber der Kathode in der Vacuumröhre verschliesst, veranlassen. Der sich zeigende Lichtschimmer in der Luft würde den von Tesla[3]) beobachteten langen Büschelerscheinungen bei Hochfrequenzströmen entsprechen, welche sicher Entladungsvorgänge sind und ebenso wie die Lenard'schen Kathodenstrahlen keine electrostatische Wirkung ausüben, obschon die sie hervorrufende (maximale) Spannung eine sehr hohe sein muss.[4])

VI. Electrische Schatten auf dem positiven Glimmlicht.

Benutzt man als Kathode einen Messingstab, als Anode die mehrfach benutzte Messingschale und bringt zwischen beide an einem Asbeststreifen aufgehängt ein Stück Eisenblech, so erscheint ein scharfer Schatten desselben auf der die Innen-

1) Plücker, Pogg. Ann. **113.** p. 251. 1861.

2) Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 111. 1859. Vielleicht sind dabei chemische Wirkungen im Spiele, vgl. N. Tesla's Untersuchungen über Mehrphasenströme, deutsch von Maser, p. 375.

3) Nicola Tesla's Untersuchungen über Mehrphasenströme etc., deutsch von Maser, Halle a. S., p. 218. 1895.

4) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 809. 1883.

wand der Schale überziehenden rothen Glimmlichtschicht, wie Fig. 40 andeutet.

Kehrt man den Strom um, so erscheint der Schatten auf der Messingstange, indess weit weniger deutlich.

Dieses Phänomen ist offenbar genau dasselbe, welches man in den bekannten Crookes'schen Apparaten beobachtet, obschon der Schatten nicht auf der Glaswand, sondern auf der Anode entstehen und die Kathodenstrahlen im Goldstein-Hertz'schen Sinne sich sicher nicht bis zur Anode erstrecken können, da sie bei dem verhältnissmässig grossen Luftdruck (ca. 3 mm) lang zuvor absorbirt sein müssten.

Ich ziehe aus dem Versuch umgekehrt den Schluss, dass sich das Glasgefäss der Crookes'schen Apparate als Anode verhält und mit einer dünnen Haut von positivem Glimmlicht überzieht, welche das Phosphorescenzlicht erregt, welche aber da ausbleibt, wohin die von der Kathode ausgehende Entladung nicht vordringen kann.

Die Entstehung dieser Schatten [1]) ist also ganz dieselbe, wie die Entstehung der Schatten in freier Luft bei der Glimmentladung, nur dass hier nicht die Entladung selbst, sondern die convectiv fortbewegte electrische Luft von dem Hinderniss aufgehalten wird.[2]) Die Contouren des Schattens entsprechen in beiden Fällen den an dem Hinderniss streifend vorbeigehenden Kraftlinien.

VII. Muthmaasslicher Verlauf des Entladungsprocesses.

Den Entladungsprocess hätte man sich nun gemäss den bisher erzielten Ergebnisse vermuthlich so zu denken, dass zunächst unmittelbar an der Oberfläche der Electroden nicht wahrnehmbare Entladung eintritt, durch welche die Kathode mit einer positiven Lufthülle umgeben wird, welche das Potentialgefälle ändert. Die eigentliche Entladung erfolgt erst, wenn in dieser Luftschicht der Entladungsgradient erreicht wird. Sie erzeugt eine unsichtbar fortschreitende negativ electrische Welle — die Grenze des jeweils von der Entladung durchsetzten Raumes — welche, an der Anode anlangend, daselbst ebenfalls Entladung in Form des positiven Glimmlichtes

1) Wohl zuerst beobachtet von Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 104. 1859.
2) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. **44.** p. 643. 1891.

erzeugt. Sodann erfolgt eine Entladung der Anode gegen die Kathode in Form der positiven Lichtsäule, welche die positive Luftschicht an der Kathode wieder herstellt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Der Umstand, dass die Schichten des positiven Lichtes beim Verschieben der Anode stehen bleiben, dagegen beim Verschieben der Kathode sich mit verschieben, als ob sie an dieser auf unsichtbare Weise befestigt wären, lässt erkennen, dass die Veranlassung zur Bildung der Schichten von der Kathode ausgeht. Wahrscheinlich entsprechen dieselben Stockungen im Entladungsvorgang, in der schon früher angegebenen Weise [1]), hervorgerufen durch Schwingungen in der Kathode, welche durch die plötzlich auftretende disruptive Entladung entstanden waren und sich infolge des fortgesetzten Energiezuflusses erhalten. Jede Stockung erzeugt eine negativ electrische Luftschicht, an welche sich bei der darauf folgenden Entladung eine positive anlagert, die ihre Electricität nicht sofort abgiebt, sodass beim Eintritt der von der Anode ausgehenden positiven Entladung diese Stellen vor anderen ausgezeichnet sind und in bereits beschriebener Weise [2]) die Bildung der roth leuchtenden positiven Schichten veranlassen.

Auch diese Deutung der Erscheinungen weist darauf hin, dass der Entladungsvorgang *stets* intermittirend ist, auch dann, wenn der Verlauf der Stromlinien mit continuirlicher Strömung vereinbar wäre.

Nach einem Versuche von J. J. Thomson [3]) beträgt die Geschwindigkeit, mit welcher die positive Entladung von der Anode gegen die Kathode hin fortschreitet, etwa 150 000 m pro Secunde. Um ein Rohr von 1 m Länge zu durchsetzen, würde somit die positive Entladung 7 Milliontel Secunden nöthig haben. Nimmt man an, dass die negative Entladung dieselbe Zeit gebraucht und dass sich diese Entladungen entgegengesetzter Richtung unmittelbar aneinander anschliessen, so wären pro Secunde 75 000 Partialentladungen möglich. Dieselben würden einen Ton erzeugen, welcher nicht mehr hörbar ist.

1) O. L., Wied. Ann. **22.** p. 340. 1884.

2) O. L., Wied. Ann. **55.** p. 387. 1895.

3) J. J. Thomson, Recent researches in electricity and magnetism, Oxford, p. 116. 1893.

Da nun in hoch evacuirten Gefässen von wesentlich geringerer Länge die Entladungen einen zwar sehr hohen, aber deutlich vernehmbaren Ton erzeugen können, so dürften die Entladungen in solchen Gefässen in grösseren Intervallen stattfinden.

Die Zahl von Molecülen, welche von der Entladung ergriffen werden, ist nach E. Wiedemann eine im Verhältniss zur Gesammtzahl sehr geringe. Da aber nach E. Wiedemann und Warburg durch Uebergang der Wärme von diesen direct erhitzten Molecülen auf die gesammte Gasmasse sich eine mittlere Temperatur von etwa 100° herstellt, so kann die Temperatur der wirklich Licht aussendenden Theilchen eine äusserst hohe sein.[1]) Anscheinend widerspricht dem der Umstand, dass chemische Verbindungen, welche bei so hohen Temperaturen zersetzt werden, nicht die Spectra ihrer Bestandtheile zeigen, sondern ein für sie selbst charakteristisches Spectrum. Bei der äusserst kurzen Dauer einer Einzelentladung werden sich indess die Atome der Verbindung während des Leuchtens nicht merklich voneinander entfernen können, sodass sie sich in gleicher Weise gegenseitig beeinflussen, wie wenn sie noch verbunden wären.

Karlsruhe, den 30. Juli 1895.

1) Vgl. dagegen Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 578. 1879 u. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 524. 1878 u. 6. p. 301. 1879.

7. *Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen; von H. Luggin.*

Hr. Arons[1]) hat die auffallende Thatsache mitgetheilt, dass der Widerstand einer Zersetzungsstelle nicht merklich verändert werde, wenn man die Zelle durch eine zwischengeschobene Membran aus Blattgold oder aus Blattsilber in zwei Hälften theilt. Der von zwei oder fünf Accumulatoren gelieferte Strom durchsetzte die Scheidewand, ohne dass an ihr Gasentwickelung aufgetreten wäre. Wurde statt des Blattgoldes eine Scheidewand aus dünnem Platinblech eingesetzt, so erhöhte sich der scheinbare Widerstand der Zelle um 19 S. E. und man bekam, wie zu erwarten, lebhafte Gasentwickelung.

Hr. Arons[1]) deutet den Versuch mit dem Goldblatt so, dass der Strom wirklich durch das Metall der dünnen Membranen gehe, es komme dabei zu keiner Wasserzersetzung, weil sich die entgegengesetzten Polarisationen durch die ausserordentlich dünne Membran hindurch auszugleichen vermöchten.

Der Einwand, dass der Strom kleine, dem Auge nicht wahrnehmbare Löcher im Blattmetall als Bahn benutzte, wird zurückgewiesen, weil eine 0,01 mm dicke Scheidewand aus Platin den Strom bedeutend herabsetzte und Gasentwickelung auftrat, selbst wenn man die Wand mit einem Loch von 3 mm Durchmesser durchbohrte. Hr. Daniel[2]), der sehr umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellte, tritt der Auffassung, dass man es hier mit einem neuen Phänomen zu thun habe, in keiner Weise entgegen.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche zeigen, *dass solche Membranen Poren besitzen und dass der Durchgang der Ströme auf diesem Wege erfolgt.*

---

1) L. Arons, Wied. Ann. **46.** p. 168. 1892.

2) John Daniel, Wied. Ann. **49.** p. 281. 1893, ausführlicher Phil. Mag. (5) **37.** p. 185—201. 1894; eine weitere Abhandlung erschien Phil. Mag. (5) **37.** p. 288. 1894.

Ich benutzte, wie Hr. Daniel in seiner späteren Abhandlung, zwei ineinander gestellte Tröge; eine Seitenwand des Troges war von einer 2 mm starken Ebonitplatte gebildet, aus der ein kreisförmiges Fenster von 7 mm Durchmesser ausgeschnitten war. Der Uebergang der Ströme vom einen in den anderen Trog war nur durch das Fenster möglich, welches mit einem 0,0013 mm starken Goldblättchen überklebt wurde, von dem aus ein schmales Streifchen aus Blattgold bis an den oberen Rand der Trogwand führte. Die Ränder des Goldblättchens waren wie bei Hrn. Daniel mit Klebwachs bedeckt und ebenso auch das Blattgoldstreifchen, von dem nur das ausserhalb der Flüssigkeit befindliche Ende frei lag. Bei den meisten Versuchen bot das Goldplättchen dem Strome auf der Aussenseite eine etwa doppelt so grosse Oberfläche dar, als auf der Innenseite, welche auf das Fenster geklebt war. Alle Sorgfalt wurde darauf verwendet, anscheinend lückenlose Blättchen auszusuchen, was natürlich für ein kleines Fenster leichter ist, als ein über viermal grösseres (1,5 cm Durchmesser), mit welchem Hr. Daniel gearbeitet hat.

Beide Tröge wurden mit Schwefelsäure vom Maximum des Leitvermögens angefüllt und in jedem der Tröge eine Platinplatte als Stromzuleitung getaucht. Eine Batterie von drei Accumulatoren lieferte den Strom J, der sich durch Widerstände nach Bedarf regeln liess und der mit einem D'Arsonval'schen Galvanometer gemessen wurde. Es galt nun zu ermitteln, in welchem Grade sich die beiden Seitenflächen der Membran beim Durchgang verschiedener Ströme polarisirten, d. h. festzustellen, um wie viel die Potentialdifferenzen Gold | Schwefelsäure beim Durchleiten der Ströme vergrössert bez. verkleinert wurden. Die dabei in Frage kommenden Potentiale wurden mit einem Capillarelectrometer nach der Compensationsmethode bestimmt, sie beziehen sich auf eine unveränderliche Vergleichselectrode aus Quecksilber unter Kalomel in 0,1 normaler Chlorkaliumlösung. Um beispielsweise die Aenderungen der Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit des *inneren* Troges und dem Goldblatt zu studiren, wurde die Schwefelsäure dieses Troges durch einen Fadenheber mit der Chlorkaliumlösung der Vergleichselectrode verbunden. Vom Quecksilber der Vergleichselectrode sowohl als

auch vom Goldblattstreifchen, das aus der Säure herausragte, wurden Leitungen zum Electrometer geführt und deren Potentialdifferenz V_i bestimmt.

Die dritten Columnen der nachstehend mitgetheilten Tabellen enthalten derartige Potentialdifferenzen V_i zwischen dem Goldblatt und der Vergleichselectrode, die Zahlen V_a der zweiten Columne sind die analog gefundenen Werthe, welche sich auf die Flüssigkeit des äusseren Troges beziehen. Die Differenz $V_i - V_a$ zwischen den Ziffern der ersten und zweiten Columne gibt also die Potentialdifferenz zwischen der Schwefelsäure zu beiden Seiten der Membran. Der Quotient $V_i - V_a / J$ ist der scheinbare Widerstand der Membran. Wie die Versuche zeigen, hatte der Strom J beim Durchgang durch die Membran so grosse scheinbare Widerstände zu überwinden, dass das Potentialgefälle innerhalb der gut leitenden Flüssigkeit des Troges dagegen nicht in Betracht kam.

Der Strom ging beim in Tabelle 1 beschriebenen Versuche von der Schwefelsäure des äusseren Troges durch die Membran in die Säure des inneren Troges über.

Tabelle 1.

	Strom (Ampère)	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran (Ohm)
		äusseren Trog	inneren Trog	
1	0,000	+ 0,1748	+ 0,1768	
2	0,0001007	+ 0,1750	+ 0,253	774
3	0,000191	+ 0,1399	+ 0,2854	762
4	0,000358	+ 0,1212	+ 0,3924	762
5	0,000642	+ 0,0921	+ 0,593	780
6	0,000648	− 0,812	+ 1,776	4020

Wie man sieht, war der scheinbare Widerstand des Blattes bis zu Stromstärken von 0,00064 Amp. innerhalb der Beobachtungsfehler von der Stromstärke unabhängig. Als ich nach Versuch 5 die Stromstärke durch Herabsetzung des äusseren Widerstandes noch weiter steigerte, hatte dies ein rasches Anwachsen der entgegengesetzten Polarisationen zu beiden Seiten der Membran zur Folge, sodass der Strom (Versuch 6) wieder nahezu auf den alten Werth zurückging.

Die Daten von Hrn. Daniel, welche sich auf ungefähr viermal so grosse Goldblätter beziehen, sind mit bedeutend

stärkeren Strömen erhalten worden, sie ergaben viel geringere Widerstände. Aus der Tafel IV Bd. 37 des Phil. Mag. gegebenen graphischen Darstellung sollte man für ein Goldblatt von der Beschaffenheit und Grösse des meinigen bei Strömen von 0,0025 bis 0,01 Amp. etwa 50 Ohm scheinbaren Widerstand erwarten.

Der Widerstand meiner Membran wurde durch eintägiges Liegen in der Schwefelsäure nicht herabgedrückt. Ich erhielt am folgenden Tage

Tabelle 2.

	Strom (Ampère)	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran (Ohm)
		äusseren Trog	inneren Trog	
7	—	− 0,0011	− 0,0011	
8	0,000359	− 0,01695	+ 0,269	796
9	0,000428	− 0,0151	+ 0,3295	806
10	0,000752	− 0,01933	+ 0,587	805
11	0,00166	− 0,872	+ 1,731	
12	0,00355	− 0,876	+ 1,750	
13	0,00520	− 0,910	+ 1,769	
14	0,00857	− 0,924	+ 1,783	
15	0,01599	− 0,922	+ 1,822	
16	0,02200	− 0,821	+ 1,761	

Die Polarisationen zu beiden Seiten des Goldblattes wuchsen also bei einer Steigerung der Stromstärke von 0,000752 auf 0,00166 Amp. ausserordentlich stark an und nahmen bei weiteren Steigerungen der Intensität nur mehr langsam zu. Bei einem Strome von 0,016 Amp. änderte die Erscheinung ihren Charakter: Die Spannung begann freiwillig und continuirlich zu sinken — offenbar wurde das Goldblatt gleichzeitig sehr rasch oxydirt — die Stromstärke stieg continuirlich, ohne dass ich am äusseren Widerstand etwas änderte; als derart eine Intensität von 0,022 Amp. erreicht worden, brach ich die Versuchsreihe ab.

Jetzt war das Blatt an mehreren Stellen sehr durchscheinend geworden, der Widerstand für Ströme zwischen 0,00094 und 0,0153 Amp. war nur mehr 7,25 ± 0,055 Ohm — gleichgiltig ob die Ströme von innen nach aussen flossen oder umgekehrt. An *diesem* geringen Widerstand hat das Potentialgefälle in der Schwefelsäure vor und hinter der Membran erheblichen Antheil.

Ich bin überzeugt, dass man auch bei der noch unverletzten Membran das geringe Leitungsvermögen für schwache Ströme zum allergrössten Theile auf Rechnung des Electrolyten zu setzen hat, indem derselbe feine Poren, die das Metall durchsetzen, ausfüllt und so die eigentliche Strombahn bildet. Dafür scheint mir der Umstand beweisend, dass der Strom nur die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran bestimmt, nicht aber die Potentialdifferenzen Flüssigkeit | Membran. Es mag schon auffallen, dass beispielsweise in der ersten Versuchsreihe die Potentiale der Membran vielfach bedeutend höher gefunden wurden, als in der zweiten, noch deutlicher wird der Sachverhalt, wenn man die Membran in verschiedener Weise polarisirt, während der Strom durch sie hindurchgeht. Eine Membran, die für Ströme zwischen 0,000117 und 0,00147 den Widerstand $345{,}8 \pm 2{,}01$ Ohm aufwies, wurde polarisirt, indem ich sie durch einen 100000 Ohmwiderstand mit einem Kupferdraht verband, dessen freies Ende ich einmal in den äusseren und einmal in den inneren Trog eintauchte. Der Strom des Accumulatoren ging diesmal vom inneren Trog in den äusseren über. Versuch 1 und 2 der folgenden Tabelle sind noch in derselben Weise wie alle vorhergehenden angestellt, bei 3 wurde der Kupferdraht in die Säure des inneren, bei 4 in die des äusseren Troges getaucht.

	Strom Ampère	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran Ohm
		äusseren Trog	inneren Trog	
1	0,0	+ 0,2468	+ 0,2466	—
2	0,0007049	+ 0,3638	+ 0,1199	346,8
3	0,0007005	+ 0,02686	− 0,2150	345,3
4	0,0006947	+ 0,1235	− 0,1089	334.4

Für Leitungsvermögen, wie das in Tabelle 1 und 2 festgestellte, genügt ein sehr geringer Gesammtquerschnitt der mit Säure gefüllten Canäle. Denkt man sich das Blättchen von einer Anzahl feiner Poren senkrecht zur Oberfläche durchsetzt, so brauchen alle Poren zusammen nicht mehr als $23{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm² Querschnitt zu haben, um ein Leitungsvermögen 1 : 800 Ohm zu erklären.

Die von Hrn. Daniel gefundene Gesetzmässigkeit, dass der „kritische" Strom, d. h. der Strom, bei dem sich zuerst Wasserzersetzung an den Seitenflächen des Goldblättchens beobachten lies, bei wechselnder Concentration der Säure ihrem Leitungsvermögen proportional sei, findet so eine einfache Erklärung. Denn bei einem $n$fachen Leitungsvermögen der Flüssigkeit wird es eines $n$fachen Stromes bedürfen, um an den gegenüberliegenden Mündungen der Poren die Potentialdifferenz zu erzielen, bei der Wasserzersetzung eintritt. Ist diese Potentialdifferenz einmal erreicht, so beginnt das Metall der Membran selbst an der Ueberführung des Stromes erheblichen Antheil zu nehmen.

Je dünner man das Blättchen wählt, um so grösser wird die Zahl der durchgehenden Canäle sein, um so geringer ist auch die Länge derselben; es muss fast Wunder nehmen, dass Hr. Daniel nicht eine Zunahme des Leitungsvermögens constatirt hat, welche noch rascher fortschritt als mit dem Quadrat der reciproken Blattdicke.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die auffallend hohen Potentialwerthe aufmerksam machen, welche die anodisch polarisirte Seitenfläche des Goldblättchens in den Versuchen der Tabelle 1 und 2 bei stärkeren Strömen aufwies. Ein Goldblättchen, das dem Strome als Anode diente, hatte selbst nach Unterbrechung des Stromes ein allerdings sehr rasch abnehmendes Potential von + 1,25 Volt (bezogen auf die Kalomelelectrode). Nach einiger Zeit hörte diese Abnahme auf, es erfolgte sogar wieder eine kleine Zunahme. Als annähernd constantes Endpotential wurde für eine durch den Strom mit Oxyd bedeckte Goldplatte das Potential + 0,897 Volt gefunden.

Stockholm Högskola, Physikal. Institut.

8. *Die Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie; von Paul Czermak.*

Eine grosse Schwierigkeit bei Messung der Lufttemperatur und bei actinometrischen Messungen mit Quecksilberthermometern bietet stets der Umstand, dass ein solches Instrument eine erheblich lange Zeit braucht bis es die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Die wirklich momentan herrschende Lufttemperatur ist man daher eigentlich gar nicht im Stande direct abzulesen. Bei klarem Himmel ist insbesondere in den Vormittagsstunden der Temperaturanstieg ein so rascher, dass ein Quecksilberthermometer demselben nicht folgen kann; viel weniger noch kann es den raschen Aenderungen folgen, welche bei Föhnwetter oder in schlecht gemischten Luftschichten von verschiedener Temperatur auftreten. Bei den Actinometern ist es nun gar ein Uebelstand, der auch zwang von Beobachtungen mit Quecksilberthermometern abzugehen, wenn man längere Zeit das Thermometer der Strahlung aussetzen muss.

In neuerer Zeit wurde auch versucht Thermometergefässe aus Platin herzustellen und in dieser Hinsicht sind schon recht günstige Resultate erzielt worden.

Ich habe nun versucht, da ich mich schon seit längerer Zeit[1]) mit Versuchen beschäftigte, bei welchen Thermoelemente verwendet werden, die aus sehr dünnen Drähten hergestellt sind, auch diese Methode zur Beobachtung rascher Aenderungen der Lufttemperatur und zu actinometrischen Messungen zu verwenden.

Thermoelemente aus Drähten von 0,1 mm Dicke und 2—3 cm Länge nehmen die Temperatur der Umgebung un-

1) P. Czermak, Ueber oscillatorische Entladungen. Wien. Akad. 1892; Ueber die Temperaturvertheilung längs eines Drahtes etc. Wien. Akad. 1894.

gemein rasch an. Berusst man die Löthstelle oder überzieht man dieselbe mit einer dünnen Schicht von Kienruss mit Schellacklösung, so nehmen sie auch eine Strahlung sehr gut und rasch auf. Diese Methode hat der bolometrischen gegenüber manchen Vortheil. Die Empfindlichkeit wird nicht soweit zu treiben sein, doch ist dies für den vorliegenden Zweck gar nicht nöthig, im Gegentheil ist eine geringere Empfindlichkeit geradezu erwünscht. Es wird genügen, die Hundertstel Grade sicher ablesen zu können, und dies ist leicht zu erreichen. Besonders angenehm bei dieser Methode ist es aber, dass jede Compensation wegfällt. Die Nullpunktschwankungen durch Thermoströme in der Leitung können durch einige Vorsicht leicht vermieden oder auf einem constanten Werthe erhalten werden, sodass sie ohne Einfluss sind.

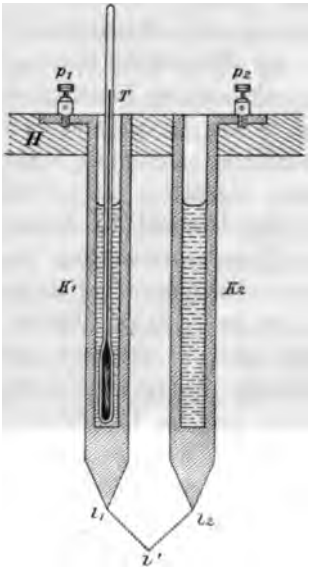


Fig. 1.

Wichtig ist es aber, ein Galvanometer anzuwenden, welches eine möglichst kleine Schwingungsdauer bei vollständig aperiodischer Dämpfung besitzt, um raschen Aenderungen der Stromstärke unmittelbar folgen zu können.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen, habe ich mir vorläufig zwei Instrumente selbst verfertigt und Versuche mit denselben angestellt. Aus den erhaltenen Resultaten ist sicher zu schliessen, dass dieselben bei präciser Ausführung sehr gute Dienste leisten können, und dies ist der Grund, warum ich bereits zu einer Publication der Methode geschritten bin, ohne noch exacte Messungsreihen ausgeführt zu haben.

Das erste Instrument ist *ein Thermometer zur Messung rascher Temperaturänderungen.* Dasselbe ist in Fig. 1 abgebildet und besteht aus zwei dicken Kupferröhren K_1 K_2, welche an ihrem unteren Ende mit Kupferbolzen ausgefüllt und conisch abgedreht sind. Die oberen Enden derselben sind in

n hartes Holzstück H eingelassen und stehen mit je einer olklemme $p_1 p_2$ in guter Verbindung. An die zugespitzten öhrenenden sind die feinen Drähte des Thermoelementes igelöthet, sodass l_1 und l_2 die Löthstellen bilden, welche auf eicher und (während der Beobachtungszeit) constanter Tem- eratur bleiben sollen. Die Drähte selbst sind im Punkte l' isammengelöthet, und zwar ist $l_1 l'$ ein Kupfer- und $l_2 l'$ ein onstantandraht.[1]) Diese Löthstelle l' ist jene, welche die Tem- eratur der Umgebung ungemein rasch annimmt.

Die Röhren sind beide mit Wasser gefüllt und in eine erselben ist ein Thermometer T versenkt, welches den lang- imen Anstieg der Temperatur in den Löthstellen l_1 und l_2 izeigt. Wird dieses Instrument ins Freie gebracht, so folgen ie dicken mit Wasser gefüllten Kupferröhren dem Verlaufe er Lufttemperatur in ähnlich langsamer Weise, wie ein rösseres Quecksilberthermometer, die freie Löthstelle l' aber olgt allen raschen Temperaturschwankungen, welche bei chlecht gemischten Luftschichten oder raschen dynamischen rwärmungen auftreten.

Schaltet man daher in die Polklemmen die Leitung eines alvanometers ein, welches den oben erwähnten Bedingungen enügt, so ist man im Stande gerade jene Schwankungen, elche um den allgemeinen langsamen Temperaturverlauf statt- nden, zu beobachten.

Da mir kein Galvanometer zur Verfügung stand, welches ie geforderten Bedingungen besass, so construirte ich ein olches, welches unser Institutsmechaniker in sehr befriedigen- er Weise ausführte. Das wesentlichste zur Erzielung einer ehr kurzen Schwingungsdauer ist das Gehänge. Ich ver- andte dazu ein sehr dünnes Glimmerscheibchen von 10 mm urchmesser. Auf eine Seite desselben klebte ich ein Stück- hen versilbertes Deckglas von ca. 6 qmm Fläche und auf ie Rückseite wurden fünf Magnetchen von 3 mm Länge ge- lebt, die aus einer Unruhfeder hergestellt waren. Dieses

1) Eisenconstantandrähte haben eine noch grössere thermoelectro- notorische Kraft, doch stand mir kein so feiner Eisendraht zur Ver- ügung, und ist Eisen des Rostens wegen auch nicht so günstig als Kupfer.

System hängt an einem sehr langen einfachen Coconfaden und besitzt eine Schwingungsdauer von ca. 0,7 Secunden. Die Galvanometerrollen sind so nahe wie möglich an dieses magnetische System herangeschoben und besitzen eine so enge Oeffnung, dass man durch die vordere Rolle eben noch auf den Spiegel hineinsehen kann. Durch die rückwärtige wird ein Kupferstempel bis knapp an das Glimmerblättchen herangeschoben. Auch von vorne lässt sich ein Röhrchen, welches durch eine Glasplatte innen verschlossen ist, bis an den Spiegel heranschieben. Dadurch ist es möglich die Luftdämpfung so gross zu machen, dass die Bewegung des magnetischen Systemes eine ganz aperiodische ist. Aenderungen der Stromstärke, welche langsamer als ungefähr 1,5 Secunden verlaufen, sind mit diesem Instrumente genau zu verfolgen.

Meine eigentliche Absicht war es mit Hülfe dieses Thermoelementes die oft so grossen, aber ziemlich raschen Temperaturänderungen bei Föhnwetter zu beobachten. Leider war ich bis jetzt nicht in der Lage ein solches zu erwarten und muss die diesbezüglichen Messungen auf den Herbst verschieben.

Eine andere Erscheinung aber konnte ich wenigstens im rohen beobachten und daraus ersehen, wie gross die Temperatursprünge sein können, wenn schlecht gemischte Luftschichten an dem Thermometer vorüberziehen.

Ich beobachtete im Frühjahre bei sehr klarem Himmel und dicker Schneedecke am Boden. Das Instrument war frei im Schatten aufgestellt in ungefähr zwei Meter Höhe über dem Boden.

Die Nadel stand manchmal ganz ruhig, dann traten plötzliche Verschiebungen ein, Stösse und langsamere Aenderungen. Ich beobachtete daher so, dass ich durch 5 Minuten hindurch von 10 zu 10 Secunden den Stand der Nadel notirte. Der Unterschied zwischen der höchsten und niedrigsten Ablesung innerhalb einer Minute wurde als Schwankung notirt, das Mittel aus den 5 Werthen von den 5 Minuten als mittlere Schwankung in 5 Minuten, und der Unterschied der höchsten und niedrigsten Ablesung während der ganzen 5 Minuten, als grösste Schwankung in 5 Minuten eingetragen. Ich beobachtete zu verschiedenen Stunden und fand:

Zeit	Temperatur	Mittlere Schwankung	Grösste Schwankung
9h 27m	2,8°	4,4	12,2
10 25	4,4	6,2	9,6
12 42	10,0	8,0	18,0
2 55	9,4	7,2	18,0
4 34	6,0	3,1	9,5
5 44	4,8	4,6	10,7

Wenn auch diesen Zahlen noch kein besonderer quantitativer Werth beizulegen ist, so lässt sich doch schon aus diesem einen Versuche einiges erschliessen.

Das Galvanometer gab für einen Temperaturunterschied der Löthstellen von 1° C. ungefähr 10 Theilstriche Ausschlag. Durch Astasirung hätte ich die Empfindlichkeit leicht auf das 4- bis 8fache bringen können, doch sind dann die magnetischen Störungen unangenehmer, und so bedeuten die Scalenablesungen fast genau 0,1° C. Die Zahlen zeigen, dass mit steigender Sonne infolge zunehmender Insolation die Schichtung verschieden erwärmter Luft erheblich zunahm und am Nachmittage sich wieder mehr ausglich; ferner, dass innerhalb 5 Minuten Schwankungen von fast 2° vorkamen. Es wäre gewiss sehr interessant eine grössere Reihe von solchen Beobachtungssätzen, welche sich auf verschiedene Jahreszeiten und Tage verschiedenen Witterungscharakters beziehen, miteinander vergleichen zu können.

Das zweite Instrument, welches in Fig. 2 abgebildet ist, stellt ein Modell dar für *ein relatives Actinometer*. Es besteht im wesentlichen aus zwei concentrischen Messingröhren, welche am Boden durch eine dicke Kupferplatte geschlossen sind. Am oberen Ende ist nur ein dünner Deckel aufgelöthet. Beide Rohre sind der Länge nach durchschnitten und durch zwei Ebonitstreifen voneinander getrennt. Der dicke Kupferboden hat einen rechteckigen Ausschnitt, über welchen, von einer isolirten Bodenhälfte zur anderen, drei Thermoelemente parallel gespannt sind. Ich habe drei Elemente gewählt, um den Widerstand zu verringern, da die feinen Drähte stets den Hauptwiderstand des Stromkreises bilden. Der Zwischenraum der Röhren ist mit Wasser gefüllt, und es kann wieder ein Thermometer eingeführt werden. Das Innere des Doppel-

rohres ist geschwärzt; ein Diaphragma mit einer rechteckigen Oeffnung, welche etwas kleiner ist als jene, am Boden gestattet einem parallelen Strahlenbündel den Durchgang zu den Thermoelementen, ohne den Kupferboden zu treffen. Auf der Rückseite der Thermoelemente ist ein Papprohr P aufgeschoben zum Schutze gegen Luftströmungen und ist dasselbe durch eine schräggestellte Steinsalzplatte S verschlossen. Ein um OO' drehbarer Schirm A aus doppeltem Aluminiumblech gestattet die Löthstellen l' der Thermoelemente der Strahlung auszusetzen und wieder zu beschatten. Das Galvanometer wird mit den Klemmen p_1 und p_2, welche zu je einer isolirten Röhrenhälfte gehören, verbunden. Dieses Modell ergab recht günstige Resultate.

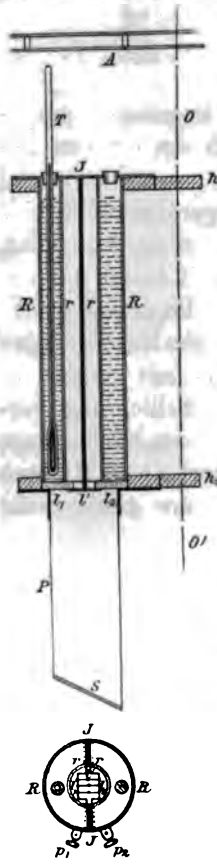


Fig. 2.

Nach Oeffnen des Schirmes schlug die Nadel momentan aus, um nach 2—3 Secunden ihren höchsten Stand einzunehmen. Ebenso ging sie nach der Beschattung sofort zur früheren Ruhelage zurück. Wenn sich daher auch im Laufe der Beobachtungen die Temperatur des ganzen Apparates langsam ändert, so ist doch während einer Beobachtung, die nur im ganzen 5—10 Secunden beansprucht, dieselbe als constant vorauszusetzen und mehr als den Temperaturüberschuss der bestrahlten Löthstellen braucht man ja nicht zu messen. Die mittlere Temperatur, von der aus die Temperaturerhöhung eintritt, gibt das Thermometer im Wasser der concentrischen Röhre genügend genau. Der kleinen Oberfläche der Elemente wegen und da auch ihre Masse sehr klein ist, sodass der Temperaturüberschuss, obwohl der stationäre Zustand eingetreten ist, nie bedeutend sein kann, ist das Newton'sche Gesetz als gültig anzunehmen.

Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes war wegen des kleineren Widerstandes durch die parallel geschalteten drei

Thermoelemente eine viel grössere als bei dem zuerst beschriebenen Apparate, sodass ungefähr 30 Theilstriche 1° C. entsprachen. Bei einem exacten, zu feineren Messungen gehörigen Apparate wäre noch auf Störungen durch Thermoströme in der Leitung und guten Schutz gegen Luftströmungen zu achten. Auch liesse sich diese Methode leicht für ein absolutes Actinometer abändern, wobei auch der stationäre Zustand zur Beobachtung käme, was für die Berechnung der Beobachtungen grosse Bequemlichkeit bietet.

Im Nachstehenden will ich den vorläufigen Versuch, welchen ich noch mit diesem Modelle vor Schluss des Semesters ausführen konnte, mittheilen, um daraus die Verwendbarkeit desselben zu erweisen.

Ich beobachtete an einem sehr heissen, fast wolkenlosen Vormittage, und zwar wurden zu Beginn einer jeden halben Stunde drei Beobachtungen gemacht und aus diesen Ausschlägen, welche nur in Zehnteln voneinander abweichen, das Mittel genommen.

Beobachtungszeit	$6^h\,30$	7^h	$7^h\,30$	8^h	$8^h\,30$	9^h
Ausschlag	22,9	26,4	25,6	28,3	29,9	32,2

Beobachtungszeit	$9^h\,30$	10^h	$10^h\,30$	11^h	12^h
Ausschlag	34,1	35,5	38,8	36,0	36,2

Eine Berechnung der Beobachtung habe ich nicht vorgenommen, da hierzu ein viel grösseres Beobachtungsmaterial nothwendig wäre. Doch zeigt schon diese eine Reihe die Brauchbarkeit der Methode.

Sehr interessant war es auch zu beobachten, wie kaum für das Auge sichtbare Wolkenschleier die Strahlung herabsetzten und beim Vorüberziehen einer so dünnen Wolke die Nadel ganz entsprechend der Absorption der verschieden dicken Wolkenstellen sich bewegte.

Ueber ausführlichere Beobachtungsreihen und allgemeinere Resultate behalte ich mir vor in der kommenden Zeit zu berichten.

Graz, Physikal. Institut, Juli 1895.

9. *Ueber die Messung hoher Temperaturen; von L. Holborn und W. Wien.*

Zweite Abhandlung.

(Mittheilung aus der 1. Abtheilung der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir die Vergleichung des Le Chatelier'schen Thermoelements (Platin gegen eine Platinrhodiumlegirung von 10 Proc. Rhodiumgehalt) mit dem Luftthermometer mitgetheilt. Diese Vergleichung erstreckte sich bis zu 1450° aufwärts. Wir haben ferner gezeigt, dass die einzelnen Thermoelemente nicht mit der nöthigen Uebereinstimmung stets von neuem wieder hergestellt werden können, dass sie vielmehr mit den an das Luftthermometer angeschlossenen Normalelementen verglichen werden müssen, dann aber auch die richtige Temperatur nach der Scale des Luftthermometers bis auf $\pm 5^0$ bei 1000° angeben.

Es blieben indessen noch einige für die Pyrometrie wichtige Fragen zu beantworten. Zunächst kam hier die Prüfung der *Constanz der Thermoelemente* unter verschiedenen äusseren Bedingungen in Betracht, die ebenfalls durch Vergleichung verschiedener Thermoelemente vorgenommen wurde. Noch besser eignete sich für diesen Zweck die Bestimmung von Schmelzpunkten einer Anzahl von Metallen nach verschiedenen Methoden. Es zeigte sich, dass die Thermoelemente sehr constant sind, wenn sie vor der Einwirkung von Kohle geschützt werden, dass sogar die Bildung von Platinsilicium, wie sie bei hoher Temperatur in den Schutzröhren aus Porzellan oder Thon bei der Awesenheit von Wasserstoff stattfindet, die thermoelectrische Kraft nicht in merklicher Weise beeinflusst.

Ferner schien es nothwendig, die *Abhängigkeit des Widerstandes reiner Platinmetalle von der Temperatur* zu untersuchen, wobei namentlich der durch ungenügende Isolation hervorgerufene Fehler zu vermeiden war. Es war zu erwarten, dass

---

1) L. Holborn u. W Wien. Wied. Ann. 47. 107—134. 1892.

diese Abhängigkeit einfacher war, als die der thermoelectrischen Kraft, und sie würde als Grundlage für eine Extrapolation insofern günstiger sein als das Thermolement. Ein weiterer Nutzen würde darin bestehen, dass man, wenn der Temperaturcoefficient für den Platinwiderstand bekannt ist, die Temperatur von electrisch glühenden Platindrähten durch Widerstandsmessung bestimmen könnte. Es zeigte sich indessen bald, dass der Temperaturcoefficient des Widerstandes viel empfindlicher gegen äussere Einflüsse ist, als das Thermoelement, und dass es viel grösserer Vorsichtsmaassregeln bedarf, um diesen Temperaturcoefficienten mit demselben Widerstande fortdauernd messen zu können. Denn die Bildung von Platinsilicium erniedrigt nicht nur den Temperaturcoefficienten, sondern bewirkt auch gleichzeitig eine dauernde Zunahme des Widerstandes.

Zuletzt war unser Streben darauf gerichtet, die Messung hoher Temperaturen mittels des Luftthermometers möglichst weit über die von uns bisher erreichte Grenze hinaus auszudehnen. Da das Porzellan bei Temperaturen von 1500° vollständig weich wird, so musste ein anderes Material für die Luftthermometergefässe aufgefunden werden. Auf unsere Veranlassung hat es die Versuchsanstalt der hiesigen kgl. Porzellanmanufactur übernommen, Gefässe aus höher schmelzbarem Thon darzustellen. Zahlreiche und mannigfaltige Vorbereitungen waren erforderlich, um Gefässe von den gewünschten Eigenschaften herzustellen, und wir sagen den Herren Director Heinecke und Dr. Hecht hiermit unseren besten Dank, dass sie keine Mühe gescheut haben, um uns diese vorbereitenden Untersuchungen zu ermöglichen. Endgültige Messungen haben wir aber mit diesen Gefässen noch nicht gemacht, weil die augenblicklich zur Verfügung stehenden Hülfsmittel nicht ausreichten, um den erreichbaren Grad von Genauigkeit bei der Messung höchster Temperaturen zu erzielen und dringendere Arbeiten uns nöthigen, diese Untersuchungen vorläufig abzubrechen. Wir behalten uns vor, diese Arbeit später nach geeigneten Vorbereitungen weiter zu führen.

§ 1. Die Oefen.

Bei den vorliegenden Versuchen mussten häufig höhere Temperaturen erzeugt werden, als wir sie mit dem in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Gasofen erreichen konnten. Mit einem etwas anders construirten Gasofen und stärkerem Gebläse kamen wir bis 1570°. Der Ofen bestand aus einem Chamottecylinder von 10 cm Wandstärke, 40 cm Höhe und 29 cm äusseren Durchmesser. Der Cylindermantel besass an seinem unteren Ende drei Oeffnungen, durch welche die Düsen in den Ofen ragten. In diese wurde durch einen Ventilator ein Gemisch von Leuchtgas und Luft getrieben, sodass die Flammen radial in das Innere des Ofens eintraten. Die Heizgase entwichen alsdann durch ein Loch, das im Deckel des Ofens angebracht war; durch dieses Loch wurde auch die Schutzröhre mit dem Thermoelement eingeführt. Seiner ganzen Construction nach war dieser Ofen für Schmelzversuche in Tiegeln bestimmt; wir haben ihn besonders für die Nickelschmelzungen benutzt.

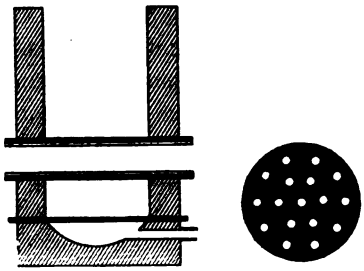


Fig. 1.

In den Fällen, wo man eine gleichmässige Temperatur für einen ausgedehnteren Raum erzeugen will, wie es bei den Messungen mit dem Luftthermometer erforderlich ist, ist immer eine horizontale Anordnung des Heizraumes vorzuziehen. Wir haben für solche Zwecke den Deville'schen Ofen angewandt, mit dem man gleichzeitig eine noch höhere Temperatur erreichen kann. Er bestand aus einem 40 cm hohen und 20 cm weiten Chamottecylinder, der mit 10 cm weiten seitlichen Oeffnungen versehen ist (Fig. 1), um ein Rohr aus Graphitthon (von C. Raum in Nürnberg geliefert) von 1 cm Wandstärke quer durch den Ofen schieben zu können. Der Graphitthon hält hohe Temperaturen aus, ohne sich zu verbiegen, weil der Graphit eine starre Masse bildet und von dem schmelzenden Thon mit einer Schicht überzogen wird, die das Eindringen

der Luft und das Verbrennen des Graphits verhindert, sodass jedes Rohr mehrere Heizungen aushält. In das Graphitrohr wurde zunächst ein Rohr aus schwer schmelzbarem Thon geschoben, das alle Kohle und sonstige Verunreinigungen von den erhitzten Lufthermometergefässen oder den Schutzröhren der Thermoelemente abhielt.

Der Chamottecylinder steht auf einem Windkessel, dessen Wandungen ebenfalls aus mit Eisenblech überzogenem Chamotte bestehen; von dem eigentlichen Ofenraum ist dieser Windkessel durch eine Eisenplatte von 1 cm Dicke getrennt, die etwa 24 runde Löcher von 1 cm Durchmesser besitzt. An einer Stelle tritt seitlich der Wind aus einem 6 cm weiten Rohr, das zu einem Centrifugalventilator führt, der von einem Electromotor angetrieben wird. Der Winddruck beträgt ungefähr 13 cm Wasser. Als Heizmaterial diente Retortengraphit, der vorher in Stücke von der Grösse einer Wallnuss zerkleinert wurde. Der Ofen war oben offen, sodass stets das Heizmaterial leicht nachgefüllt werden konnte.

Durch die Anwendung des Retortengraphits vermeidet man die Schlackenbildung, die sonst zur Schmelzung der Eisenplatte führen würde. Doch lässt es sich nicht vermeiden, dass bei der hohen Temperatur des Ofens die Chamottewände etwas schmelzen. Ebenso verursacht der Graphitthon immerhin etwas Schlacken, die namentlich dann gefährlich werden, wenn man den Ofen nicht immer mit dem stärksten Wind anbläst, sondern zur Erzeugung von tieferen Temperaturen, wie man sie zum Anschluss an die Messungsreihen in den Gasöfen oft nöthig hat, die Windzufuhr ermässigt. In solchen Fällen fliessen die Löcher der Eisenplatten leicht zu, und es ist dann nicht mehr möglich, durch Steigerung der Windzufuhr die höchste Temperatur zu erreichen. Der Ofen muss alsdann gereinigt und die Eisenplatte ausgewechselt werden.

Die Temperaturvertheilung in der verticalen Axe des Ofens ist sehr ungleichmässig; die Zone der höchsten Temperatur liegt etwa 8 cm über der Eisenplatte, und nach oben und unten fällt die Temperatur stark ab. Im Innern des durchgehenden Graphitrohrs haben wir Temperaturen bis zu 1720° erzeugen können; in einem ganz geschlossenen Ofen, wo die Querröhre fehlt und die Thermoelemente von unten her durch

die Löcher der Eisenplatte in das Innere des Ofens geführt werden, kommt man ohne Mühe auf den Schmelzpunkt des Platins, ja noch etwa 100° höher, wenn man dem zugeführten Winde Sauerstoff beimischt.

Da der Ofen sehr viel Wärme ausstrahlt und eine etwa 1 m hohe Flamme nach oben emporsendet, so war er unter einem grossen Ventilationsschlot aufgestellt, der durch dicke Mauern von dem eigentlichen Beobachtungsraum abgeschlossen war. Dies war ein Keller, in dem die Temperatur andauernd sehr constant blieb, mochte der Ofen geheizt werden oder nicht.

§ 2. Prüfung der Constanz der Thermoelemente durch die Schmelzpunkte von Silber, Gold und Kupfer.

Die Constanz der Thermoelemente wurde durch Vergleichung einzelner Elemente unter einander und durch wiederholte Bestimmung von Schmelzpunkten verschiedener Metalle mehrfach geprüft. Es zeigte sich hierbei, dass man allgemein mit verschiedenen Thermoelementen eine Sicherheit von $\pm 5^0$ bei 1000^0 erreicht, mit einem einzelnen Element erreicht man freilich eine grössere relative Uebereinstimmung. Ferner haben wir gefunden, dass sich die Thermoelemente auch im Laufe mehrerer Jahre nicht ändern, mag man sie dabei häufig zu Temperaturmessung verwenden oder unbenutzt liegen lassen.

Wir haben im Laufe unserer Arbeit eine ganze Reihe verschiedenartiger Elemente benutzt, die durch häufigere Vergleichung aufeinander bezogen werden mussten. Es kommt dies daher, dass sich die Platinrhodiumlegirung nicht immer genau reproduciren lässt und wir infolge dessen bei späteren Lieferungen stets neue Platinrhodiumdrähte bekamen. Auch sind noch immer Abweichungen in dem thermoelectrischen Verhalten des chemisch reinsten Platins, das verschiedenen Lieferungen angehört, bemerkbar. Um nun nicht immer wieder bei jeder Lieferung andere Elemente versenden zu müssen, hat sich die Firma Heräus in Hanau auf unsere Veranlassung entschlossen, einen grossen Vorrath von Platindraht und Platinrhodiumdraht auf einmal anzufertigen. Dieser ganze Vorrath ist mit den an das Luftthermometer angeschlossenen Elementen der Reichsanstalt verglichen worden,

sodass die in nächster Zeit bezogenen Elemente keine grosse Abweichung von einander haben. Wir betrachten dies neue Element, weil es wohl grössere Verbreitung findet als die früheren, jetzt als Normalelement und haben darauf die Angaben aller anderen Elemente durch Vergleichung bezogen.

Die Temperaturmessung wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, indem die thermoelectrische Kraft der Thermoelemente nach der Compensationsmethode bestimmt wurde. Alle benutzten Thermoelemente sind häufig untereinander verglichen worden. Bei dieser Vergleichung wurden die heissen Löthstellen der Elemente durch Zusammenschweissen der einzelnen Drähte möglichst in einem Punkte vereinigt, wie dies auch schon früher beschrieben ist.

Die Temperaturangaben sind sämmtlich aus der Vergleichung unseres Elementes *A* mit dem Luftthermometer abgeleitet.[1])

Für die ganz hohen Temperaturen, wo die Platindrähte durch starke Zerstäubung leiden, und für Beobachtungen in der Wasserstoffatmosphäre, wo das Platin aus unten zu erwähnenden Gründen nicht recht am Platze ist, haben wir Thermoelemente aus verschiedenen Platinrhodiumlegirungen (15—40 Proc. Rhodiumgehalt) benutzt. Wenn sich diese Elemente auch länger halten, so ist ihre geringe Empfindlichkeit gegenüber den Elementen mit Platindrähten doch ein grosser Nachtheil.

Besonders geeignet für die Untersuchung der Constanz von Thermoelementen ist die Bestimmung von Schmelzpunkten, weil man hierbei über Temperaturen verfügt, die, soweit unsere Beobachtungen reichen, auch unter mannigfacher Abänderung der äusseren Bedingungen unverändert bleiben.

Von den äusseren Bedingungen, deren Einfluss auf die electromotorische Kraft der Thermoelemente besonders in Frage kam, sind folgende untersucht worden: 1. Anwesenheit von Kohle, 2. Einwirkung der Gasocclusion und 3. Einfluss des Wasserstoffs.

Was zunächst die Kohle betrifft, so ist diese unter allen Umständen von den Thermoelementen fern zu halten, da sie

1) Vgl. l. c. p. 127 u. 128.

sich mit den Drähten verbindet und die thermoelectrische Kraft verändert. Die folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte von Gold mit zwei Thermoelementen, die nur durch ein poröses Thonrohr vor einer leuchtenden Gasflamme geschützt und deshalb mit Kohle verunreinigt waren.

Schmelzpunkt des Goldes in	Mikrovolt	Temperatur
Element *A*, durch Kohle verunreinigt	10530	1080°
	10550	1082
	10570	1084
	10590	1089
Element *H*, durch Kohle verunreinigt	10050	1082
	10050	1082
	10050	1082
Element *H*, durch Glühen von Kohle befreit	9970	1074
	9960	1073
	9970	1074

Die Verunreinigung der Thermoelemente durch Kohle ist insofern weniger gefährlich, als man die Drähte durch Glühen in reiner Luft von der Kohle wieder befreien kann.

Um den Einfluss der Gase auf die Thermoelemente zu untersuchen, wurden die Schmelzpunkte mehrerer Metalle nach verschiedenen Methoden bestimmt. Zuerst wurde, wie bereits in unserer früheren Abhandlung angegeben ist, ein kurzes Drahtstück von dem Metall, dessen Schmelzpunkt zu bestimmen ist, mit den beiden Drähten des Thermoelementes zusammengeschmolzen, sodass es als Löthstelle dient. Die Unterbrechung des Thermostromes zeigt den Moment des Durchschmelzens an, und die gleichzeitig vorhandene thermoelectrische Kraft die Temperatur. Diese Methode kann in freier Luft nur für die nicht oxydirbaren Metalle benutzt werden, weil die Oxydation von electromotorischen Kräften chemischen Ursprungs begleitet ist, die sich über die thermoelectrischen Kraft lagern. Die Beobachtungsart lässt sich jedoch auch für oxydirbare Metalle anwenden, wenn die Schmelzung im Vacuum oder im Wasserstoff stattfindet. Zu diesem Zweck bringt man das Thermoelement, das durch ein Stück des zu schmelzenden Metalles zusammengelöthet ist, in eine von aussen glasirte Porzellanröhre, die quer durch den Ofen ragt und so lang ist, dass die

beiden Enden kalt bleiben. Diese werden mit luftdicht angesiegelten Glasstutzen versehen, durch deren Oeffnungen die Drähte des Thermoelementes luftdicht nach aussen führen. Ferner setzt sich an einen der Glasstutzen eine Leitung an, die aus einzelnen längeren Glasröhren besteht, welche durch Kundt'sche Glasfedern untereinander luftdicht verbunden sind. Diese Leitung verzweigt sich und führt zu der Quecksilberluftpumpe und dem Entwickelungsapparat des Wasserstoffs. Sollte die Porzellanröhre mit Wasserstoff gefüllt werden, so wurden vorher alle Leitungen und zu Anfang auch der Wasserstoffentwickelungsapparat luftleer gepumpt und der Wasserstoff ins Vacuum entwickelt. Diese Operation wurde mehrfach hintereinander ausgeführt und die ganze Leitung auf diese Weise oft mit Wasserstoff ausgespült, um alle Luft zu entfernen.

Nach dieser Methode kann man Schmelzpunkte im Mittel auf etwa 3—4° genau erhalten. Kleinere Unterschiede, die durch äussere Bedingungen veranlasst werden, sind hierdurch nicht zu entdecken. Ferner lassen sich die Einwirkungen auf die Metalle des Thermoelements nicht von der möglicherweise auftretenden Veränderung des Schmelzpunktes selbst trennen. Deshalb wurde noch eine andere Methode benutzt.

Eine grössere Menge von dem Metall, dessen Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird in einem Tiegel geschmolzen; in die flüssige Masse wird ein unten geschlossenes, aussen glasirtes Porzellanrohr getaucht, in dem sich das Thermoelement befindet, und zwar liegt die Löthstelle auf dem Boden der Röhre. Die beiden Drähte des Thermoelements werden hierbei durch eine Porzellancapillare von einander isolirt, wie es gewöhnlich auch sonst zu geschehen pflegte. Das Porzellanrohr mit dem Thermoelement ist in schräger Lage angeordnet, damit der heisse Luftstrom, der von der geschmolzenen Metallmasse aufsteigt, das offene Ende der Röhre nicht erwärmt (Fig. 2). Hier ist nämlich eine Glasröhre angekittet, die mit drei Ansätzen versehen ist; in die beiden ersten werden die Drähte des Thermoelements mit Siegellack eingekittet, während der dritte die Verbindung mit der Luftpumpe und dem Wasserstoffapparat herstellt.

Wenn das Metall im Tiegel schmilzt oder erstarrt, so bleibt die Temperatur längere Zeit sehr constant, während sie

vorher oder nachher steigt oder sinkt. Diese constante Temperatur gibt den Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt. Die Methode ist relativ sehr genau, sodass man die Constanz der Temperatur bis auf Bruchtheile eines Grades messen kann; sie führt aber leicht zu Fehlern in der absoluten Bestimmung der Schmelztemperatur, wenn man die zu schmelzende Metallmenge nicht gross genug wählt, weil alsdann die Löthstelle nicht die Temperatur des Metallbades erreicht. Man erhält dann freilich, wenn die Heizung unter sonst gleichen Umständen wiederholt wird, auch sehr übereinstimmende Werthe, die jedoch erheblich unter der wahren Schmelztemperatur liegen können. Wir haben bei der Bestimmung des Kupferschmelzpunktes bis 6 kg Metall verwandt.

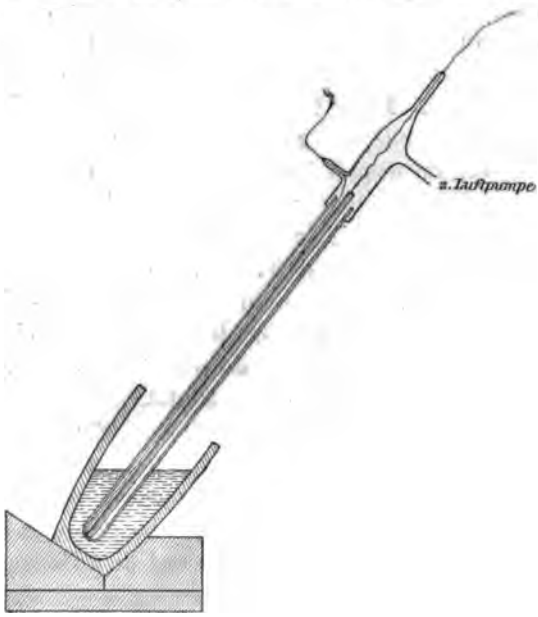


Fig. 2.

Die constanten Temperaturen eines Kupferbades, die auf diese Weise mit dem Thermoelement gemessen wurden, zeigten keine Veränderung, wenn sich abwechselnd Luft, Wasserstoff oder Vacuum (bis auf 1 mm Quecksilber) in der das Thermoelement umgebenden Röhre befand. Zahreiche Versuche ergaben hier stets negative Resultate. *Die thermoelectrische Kraft wird durch die Anwesenheit dieser Gase nicht beeinflusst.* Wie wir später sehen werden, wird der Widerstand von Platindrähten unter der Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen stark geändert. In dieser Beziehung hat also das Thermoelement einen nicht zu unterschätzenden Vorzug vor dem Siemens'schen Widerstandspyrometer.

Da die Methode des Durchschmelzens bei Gold und Silber ebenfalls immer dieselben Werthe des Schmelzpunktes ergeben hat, mochte das zu schmelzende Metall nun von Luft oder Wasserstoff umgeben sein oder sich im Vacuum befinden, so folgt weiter, dass der Schmelzpunkt selbst innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen von der Anwesenheit jener Gase nicht beeinflusst wird.

Um die Constanz des Schmelzpunktes für Kupfer festzustellen, schlugen wir folgendes Verfahren ein. Eine Porzellankugel von etwa 600 ccm Inhalt mit einem 3 cm weiten Ansatzrohr von 100 cm Länge wurde über die Hälfte mit Kupferstücken angefüllt (Fig. 3). Um das Kupfer zu schmelzen, wurde die Kugel in den Ofen gelegt; das Ansatzrohr ragte wiederum in schräger Richtung heraus. In das schmelzende Kupfer wurde die unten geschlossene Porzellanröhre mit dem Thermoelement getaucht, die jetzt oben offen war und mit der Atmosphäre communicirte. Dagegen war das äussere Ansatzrohr der Kugel durch einen angekitteten Glasstutzen geschlossen, der sich so weit verengerte, dass die innere Porzellanröhre eben hindurchging und luftdicht eingekittet werden konnte. Ausserdem hatte der Glasstutzen noch einen Ansatz, der zu der Luftpumpe und dem Wasserstoffapparat führte. Es konnte sich auf diese Weise Luft, Wasserstoff oder Vacuum über dem schmelzenden Kupfer befinden, während das Thermoelement immer in Luft lag. Auch hier ergaben sich negative Resultate: der Schmelzpunkt zeigte sich unter allen erwähnten Bedingungen unverändert.

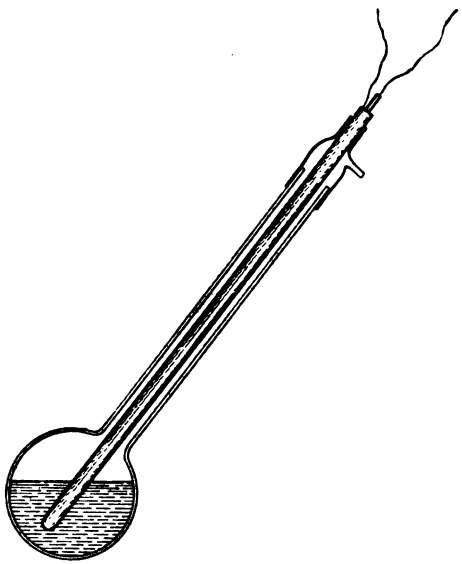


Fig. 3.

Die beobachteten Schmelzpunkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Elemente H, ϱ, σ, φ sind aus Platin und Platinrhodium (10 Proc.) zusammengesetzt, während die Legirung von Element $\mathfrak{J}$ 15 Proc. Rhodium enthält.

Metall	Methode	Element	Schmelzpunkt	
			Mikrovolt	Grade
Silber	Durchschmelzen in Wasserstoff	σ	9875	970[1]
„	„ „ ac Vuum	φ	9461	965
„	„ „ Luft	„	9622	985
„	„ „ Luft	„	9562	978
„	„ „ Vacuum	„	9562	978
„	„ „ Vacuum	„	9461	965
„	„ „ Vacuum	„	9461	965
„	„ „ Wasserstoff	„	9600	982
„	„ „ Wasserstoff	„	9580	980
„	„ „ Wasserstoff	„	9600	982
„	„ „ Vacuum	„	9560	978
„	„ „ Vacuum	„	9520	975
„	„ „ Vacuum	ϱ	9830	967
„	„ „ Wasserstoff	„	9830	967
„	„ „ Luft	„	9830	967
„	„ „ Vacuum	„	9830	967
Gold	„ „ Luft	H	9970	1074
„	„ „ „	„	9960	1073
„	„ „ „	„	9970	1074
„	„ „ Wasserstoff	σ	11220	1070
„	„ „ Wasserstoff	„	11200	1068
„	„ „ Wasserstoff	„	11250	1073
„	„ „ Luft	ϱ	11310	1072
„	„ „ Luft	„	11350	1073
„	„ „ Vacuum	„	11310	1072
„	„ „ Vacuum	„	11270	1069
„	„ „ Luft	„	11290	1071
„	„ „ Luft	„	11310	1073
„	„ „ Luft	φ	10110	1073
„	„ „ Luft	„	10110	1073
„	„ „ Luft [1]	$\Im$	12610	1075
„	„ „ „ [2]	„	12620	1076
„	„ „ Vacuum	„	12550	1069
„	„ „ Wasserstoff	„	12580	1072
„	„ „ Vacuum	„	12570	1071
„	„ „ Wasserstoff	„	12570	1071
Anderes Gold	„ „ Luft	H	9990	1076
„	„ „ „	„	9980	1075
„	„ „ „	„	9990	1076
„	„ „ „	„	9970	1074
„	„ „ „	„	9980	1075
Kupfer	„ „ Wasserstoff	σ	11450	1090
„	„ „ „	„	11450	1090
„	„ „ „	„	11460	1091
„	„ „ „	„	11480	1093
„	„ „ „	„	11480	1093
Anderes Kupfer	„ „ „	$\Im$	12970	1086
„	„ „ Vacuum	„	13030	1091

1) Mittel aus 9 Versuchen.
2) Mittel aus 5 Versuchen.

Metall	Methode	Element	Schmelzpunkt	
			Mikrovolt	Grade
Anderes Kupfer	Durchschmelzen in Wasserstoff	F	13010	1089°
„	„ „ „	„	12850	1076
„	„ „ „	„	12850	1076
„	„ „ „	„	12870	1078
„	„ „ „	„	12910	1081
„	„ „ „	„	12890	1080
„	„ „ „	„	12910	1081
„	„ „ Vacuum	„	12910	1081
„	„ „ „	„	12950	1084
	Schmelzung im Porzellankolben.			
„	Ueber dem Kupfer Vacuum	„	12910	1081
„	„ „ „ Luft	„	12910	1081
„	„ „ „ Wasserstoff	„	12900	1080
	Schmelzung von 6 kg Kupfer im Hessischen Tiegel.			
„	Erstarrungspunkt im Vacuum	„	11370	1083
„	„ „ „	„	11350	1081
„	Einlassen v. Wasserst. ändert nichts			
„	Schmelzpunkt im Vacuum	„	11350	1081
„	Einlassen v. Wasserst. ändert nichts			
„	Erstarrungspunkt im Vacuum	„	11365	1082
„	„ in Luft	„	11370	1083

§ 3. Schmelzpunkte von Nickel, Palladium und Platin.

Für hohe Temperaturen sind die Schmelzpunkte von Nickel, Palladium und Platin gute Fixpunkte. Obgleich unsere luftthermometrischen Messungen nur bis nahe an den Schmelzpunkt des Nickels, nämlich bis 1450°, reichen und unsere Versuche, sie auf höhere Temperaturen auszudehnen, noch nicht abgeschlossen sind, so haben wir doch vorläufig diese Schmelzpunkte, die mit dem Thermoelement bestimmt wurden, durch Extrapolation an die Luftthermometerscale angeschlossen. Um die Unsicherheit dieser Extrapolation zu vermindern, haben wir die thermoelectrische Kraft eines solchen Elementes, das fast linear mit der Temperatur zunimmt, weiter linear verlängert und die hierdurch gewonnenen Zahlen mit denen verglichen, die aus der Extrapolation unseres gewöhnlich benuzten Normalelementes *N* und aus der Extrapolation des Widerstandes von reinem Platin und Rhodium gewonnen waren.

Da wir hierbei eine Uebereinstimmung bis auf 10° erhielten und die Extrapolation sich auf ein Intervall von 300° beschränkt, während das beobachtete Intervall 1500° beträgt, so halten wir diese Zahlen für genügend zuverlässig.

Nickel wurde mit Hülfe des oben beschriebenen Gasofens in einem Tiegel aus gebrannter Magnesia geschmolzen. Das zu schmelzende Metall war als chemisch rein theils von Trommsdorff, theils von Schuchardt bezogen. Das Thermoelement befand sich in einer Porzellanröhre, die in das Nickelbad eintauchte. Die Heizung ging so langsam vor sich, dass die Temperatur während des Schmelzens oder Erstarrens etwa 15 Minuten lang constant blieb. Man muss sich bei diesen Versuchen vorsehen, dass das Porzellan nicht mit der Magnesia in Berührung kommt, weil sich alsdann ein leicht schmelzbarer Fluss bildet.

Das benutzte Thermoelement *C* besteht aus Platin und Platinrhodium mit 10 Proc. Rhodiumgehalt. Die einzelnen Schmelzpunktsbestimmungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Element *C* in Mikrovolt	Temperatur	
15 450	1485°	Nickel von Trommsdorff
15 410	1481	
15 370	1477	Nickel von Schuchardt
15 480	1488	

Der Schmelzpunkt des *Palladiums*, das theils von Heräus, theils von Trommsdorff bezogen war, wurde nach der Methode des Durchschmelzens im Deville'schen Ofen bestimmt. Porzellanröhren kann man in diesem Falle nicht mehr verwenden, da das Porzellan bei dieser Temperatur schon vollständig flüssig ist. Es wurde deshalb quer durch den Ofen ein Rohr aus der weiter unten beschriebenen, schwer schmelzbaren Thonmasse gelegt, dass aussen glasirt war, damit die Heizgase nicht eindringen konnten. Die sonstige Anordnung war gerade so, wie bei den oben erwähnten Schmelzversuchen, sodass die Schmelzversuche in Luft oder Wasserstoff vorgenommen werden konnten. Vacuum liess sich in diesem Falle nicht in der Röhre herstellen, da sie hierbei durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt wurde. Bei Porzellanröhren tritt diese Erscheinung schon bei 1350° und zuweilen noch tiefer auf.

Zunächst wurden Bestimmungen des Schmelzpunktes ausgeführt, wenn die Thonröhre mit Luft angefüllt war. Es wurde hierbei eine gute Uebereinstimmung erzielt. Dagegen lag der Schmelzpunkt tiefer und die einzelnen Versuche ergaben oft nur eine mangelhafte Uebereinstimmung, wenn Wasserstoff in die Röhre geleitet wurde. Als die durchzuschmelzenden Palladiumdrähte dicker (etwa 0,6 mm Durchmesser) gewählt wurden und die Heizung schneller geschah, bekamen wir auch in Wasserstoff regelmässigere Resultate, die mit den Schmelzwerthen in Luft übereinstimmten.

Um diese Erscheinung zu erklären, erhitzten wir mehrere zusammengedrehte Palladiumdrähte 4 Stunden lang in einer Röhre auf 1300° in Wasserstoffatmosphäre. Nach dem Abkühlen zeigte sich das Metall vollständig krystallinisch und theilweise geschmolzen. Eine qualitative Analyse, die Hr. Prof. Mylius so freundlich war auszuführen, ergab einen Gehalt an Silicium. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist also wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich durch die dauernde reducirende Wirkung des Wasserstoffs Palladiumsilicium bildet, indem die Kieselsäure der Thon- oder Porzellanröhren zersetzt wird.

Eine ähnliche Wirkung des Wasserstoffs auf Platin in Gegenwart von Kieselsäure hatten wir ebenfalls öfter Gelegenheit zu beobachten. Einmal wurde der Platindraht der Thermoelemente, die wir bei der Schmelzpunktsbestimmung des Palladiums im Wasserstoff benutzten, sofort brüchig, und es war sehr schwierig, nachher das Palladiumdrahtstück an die Drähte des Elementes im Knallgasgebläse anzuschmelzen. Ferner schmolz uns in einem Lufthermometergefäss, das mit Wasserstoff gefüllt war, das Thermoelement in der ganzen Länge des Gefässes schon bei einer Temperatur von 1650°. Bei den noch näher zu beschreibenden Versuchen in einem Wassergasofen der Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde trat derselbe Fall auf, als der Ofen mit überschüssigem Wassergas geheizt wurde.

Da die Drähte aus Platinrhodium weniger von dem Wasserstoff beeinflusst werden, haben wir nachher die Palladiumschmelzungen mit dem Element Ⓔ angestellt, dessen einer Draht aus Platinrhodium von 15 Proc. Rhodiumgehalt, der

andere aus Platinrhodium von 40 Proc. Rhodiumgehalt bestand, während anfangs das Element φ (Platin gegen 10 Proc. Platinrhodium) benutzt war.

Schmelzpunkt von Palladium.

	Element	Schmelzpunkt	
		Mikrovolt	Grade
In Luft	φ	16640	1587°
„ „	„	16780	1597
„ „	„	16720	1593
„ „	„	16620	1585
In Wasserstoff	€	3280	1530
„ „	„	3299	1531
„ „	„	3294	1530
„ „	„	3527	1558
„ „	„	3506	1556
„ „	„	3490	1554
In Luft	„	3764	1583
„ „	„	3760	1582
„ „	„	3785	1585
In Wasserstoff bei schneller Heizung und dickerem Palladiumdraht	„	3768	1584
In Wasserstoff bei schneller Heizung und dickerem Palladiumdraht	„	3775	1584

Der Schmelzpunkt des *Platins* wurde zunächst nach der Tiegelmethode in folgender Weise zu bestimmen gesucht. Eine Platinmenge von 200 g befand sich in einem Tiegel aus gebrannter Magnesia[1]), auf dessen Boden die Löthstelle des Thermoelementes angebracht und von dem zu schmelzenden Platin durch eine dünne Schicht Magnesia isolirt war. Hierauf wurde das Platin mit einem Knallgasgebläse, das von oben in den Tiegel reichte, geschmolzen und beobachtet, wann die Constanz der Temperatur eintrat. Die Resultate ergaben unter sich anfangs Uebereinstimmung, änderten sich aber mit der Dicke der isolirenden Magnesiumschicht. Es liess sich nicht erreichen, dass das Thermoelement die Temperatur des unmittelbar über ihm fliessenden Platins annahm, weil die Magnesia die Wärme zu schlecht leitet.

Es wurde deshalb die Methode des Durchschmelzens ge-

1) Die Magnesiatiegel sind in der Porzellanmanufactur von Hrn. Marquardt hergestellt worden und haben sich für Temperaturen, die noch über Platinschmelze hinaus liegen, sehr gut bewährt.

wählt. Auf die Eisenplatte des geschlossenen Deville'schen Ofens wurde ein Magnesiatiegel umgekehrt gestellt, und zwar in solcher Höhe, dass seine Bodenfläche gerade in der heissesten Zone des Ofens lag (Fig. 4). Die Drähte eines Thermoelementes, das aus zwei verschiedenen Rhodiumlegirungen bestand, wurden durch ein kurzes Stück reinen Platindrahtes verbunden, und zwar durch Zusammenschmelzen in der Knallgasflamme. Das kurze Ende des durchzuschmelzenden Platindrahtes wurde auf den Boden des Magnesiatiegels gelegt und durch einen Deckel aus Magnesia gegen die Kohlen und directen Flammen des Ofens geschützt. Die Drähte des Thermoelementes gingen durch den Tiegelboden und die Eisenplatte in den Windkessel, von da nach aussen. Bei dieser Anordnung gelang es ohne Schwierigkeit, das Platin zu schmelzen.

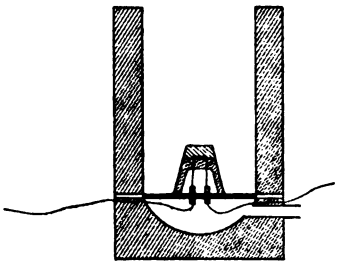


Fig. 4.

Das hierbei benutzte Thermoelement p bestand aus Platinrhodiumdrähten von 20 und 40 Proc. Rhodiumgehalt; die thermoelectrische Kraft dieses Elementes ändert sich proportional der Temperatur. Es gilt hierfür die Formel

$$p = -3620 + 5{,}40\,t^0 \text{ (Mikrovolt)}.$$

Fünf Bestimmungen des Platinschmelzpunktes ergaben für p die Werthe

5960 Mikrovolt
6040
6000
5940
6040

Im Mittel 5996 Mikrovolt = 1780°.

Zur Controlle wurden mit demselben Element Bestimmungen des Gold- und Palladiumschmelzpunktes angeführt. Für den Schmelzpunkt des Goldes ergab sich

$$p = 2200 \text{ Mikrovolt} = 1078^0$$

und für den Schmelzpunkt des Palladiums

p = 4910 Mikrovolt
= 4930

Im Mittel p = 4920 Mikrovolt = 1581°.

Neuere absolute Schmelzpunktsbestimmungen sind von Violle[1]) und Barus ausgeführt. Der erstere gebraucht eine calorimetrische Methode und extrapolirt die specifische Wärme des Platins von 1200° an aufwärts.

Barus benutzt Thermoelemente, namentlich Platiniridium, bringt das Element aber nicht ins Innere des Luftgefässes, sondern ausserhalb desselben an. Seine Messungen erstrecken sich bis 1050°.[2]) Die höheren Schmelzpunkte sind extrapolirt. Bei gewöhnlichen Heizmethoden erhält man auf diese Weise aber sehr verschiedene Temperaturen im Innern und ausserhalb des Gefässes. Um eine bessere Gleichmässigkeit der Temperatur herzustellen, lässt Barus die Muffel des Ofens rotiren.

In der folgenden Tabelle stellen wir die neueren Beobachtungen der Schmelzpunkte zusammen.

	Violle	Barus[3])	Barus[4])	Holborn und Wien
Silber	954°	986°	985°	971°
Gold	1045	1091	1093	1072
Kupfer	1054	1096	1097	1082
Nickel	—	1476	1517	1484
Palladium	1500	1585	1643	1587
Platin	1775	1757	1855	1780

§ 4. Methode zur Messung kleiner Widerstände in hohen Temperaturen.

Die Messung der Widerstandsänderung mehrerer Platinmetalle mit der Temperatur und unter dem Einfluss von Wasserstoff, die unten näher besprochen wird, geschah nach folgender Methode. Es wurde der Widerstand eines etwa 12 cm langen Drahtstückes von 0,3 bis 1,0 mm Durchmesser bestimmt, und zwar durch eine Spannungsmessung. Wir haben von einem grösseren Widerstande, der auf eine Porzellan- oder Thonrolle hätte aufgewickelt werden müssen, abgesehen, da in diesem Falle ein ziemlich grosser Nebenschluss durch die schlechte Isolirung der Rolle bei hohen Temperaturen zwischen den dicht nebeneinanderliegenden Drahtwindungen entstehen kann. Es wurde deshalb ein gerader Draht gewählt, bei dem diese Fehlerquelle möglichst gering wird. Dieser

1) Violle, Compt. rend. **89.** 1879.
2) Barus, Phil. Mag. (5) **34.** p. 1. 1892.
3) Barus, Am. Journ. (3) **48.** p. 332. 1894.
4) Barus, Messung hoher Temperaturen p. 88. Leipzig, 1892.

Draht durfte aber die angegebene Länge nicht überschreiten, weil er sonst nicht mehr gleichmässig in unseren Oefen erwärmt werden konnte. Bei der Messung eines so kleinen Widerstandes musste natürlich besonderes Gewicht darauf gelegt werden, dass der Widerstand der Zuleitungen nicht eingeht, die in unserem Falle mitten in den Ofen reichen mussten, also ziemlich lang waren und ausserdem bei der Heizung ihren Widerstand erheblich änderten. Es wurde deshalb folgende Anordnung gewählt, die ausserdem den Vortheil gewährte, dass die Widerstandsmessung auf eine ähnliche Spannungsmessung zurückgeführt wurde, wie sie zur Messung der thermoelectrischen Kraft und damit zur Temperaturbestimmung des Drahtes diente.

Zwei Stromkreise mit den constanten electromotorischen Kräften E und E_1 und den Stromstärken i und i_1 sind durch zwei Brückendrähte α und β miteinander verbunden (Fig. 5). Wenn das in β eingeschaltete Galvanometer G keinen Strom anzeigt, so ist auch α stromlos. In diesem Falle beeinflussen sich die beiden Stromkreise gar nicht. Es lässt sich diese Bedingung bei einem gegebenen Werthe von $CD = W$ immer durch Aenderung des Widerstandes x und passende Schaltung von E und E_1 erreichen. Es mögen nun die Brückendrähte von A nach E und B nach F verlaufen und der Widerstand AB so abgeglichen werden, dass das Galvanometer stromlos ist. In diesem Falle soll die Stromstärke des ersten Kreises mit i' und der Widerstand AB mit x' bezeichnet werden, die des zweiten bleibt offenbar ungeändert gleich i_1. Alsdann ist, wenn der Widerstand CD mit $\mathfrak{W}$ bezeichnet wird:

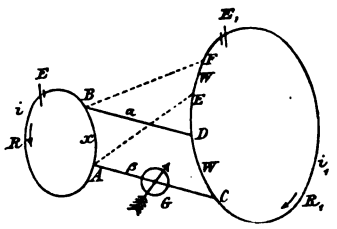


Fig. 5.

$$x\,i = W\,i_1 \quad \text{und} \quad x'\,i' = \mathfrak{W}\,i_1.$$

$$\frac{i}{i'} = \frac{W}{\mathfrak{W}}\,\frac{x'}{x} = \frac{R+x'}{R+x}$$

$$W = \frac{x}{x'}\,\frac{R+x'}{R+x}\,\mathfrak{W}.$$

$\mathfrak{W}$ ist ein constanter Vergleichswiderstand, der nahe gleich W, dem Widerstande des heissen Drahtstückes, gewählt wurde. R war = 5000 Ohm, R_1 = etwa 20 Ohm. Bei E_1 waren zwei Accumulatoren hintereinander geschaltet, bei E einer.

Diese Methode ist zur Messung kleiner Widerstände überhaupt sehr geeignet. Die einzige Voraussetzung, dass die beiden electromotorischen Kräfte E und E_1 während der Messung constant bleiben, lässt sich mit Accumulatoren leicht erreichen. Die Stromstärke i_1 muss im Vergleich zu i gross sein, damit das Potentialgefälle von W und $\mathfrak{W}$ von derselben Grössenordnung ist, wie das von x, da x der genauen Messung wegen verhältnissmässig gross gewählt wird. In unserem Falle diente nun der Stromkreis mit der electromotorischen Kraft E gleichzeitig dazu, die thermoelectrische Kraft zu compensiren. Für diesen Zweck wurde die Spannung des Accumulators täglich mit einem Clark'schen Normalelement verglichen.

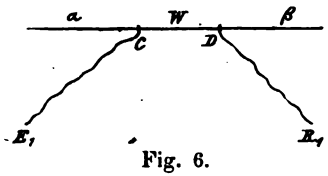


Fig. 6.

Die Anordnung war nun in solcher Weise getroffen, dass, wenn z. B. die Widerstandsänderung von Platin gemessen werden sollte, ein Draht aus reinem Platin von 1 m Länge in einem Rohr lag, das quer durch den Ofen reichte. Die Enden des Platindrahtes waren an Kupferleitungen gelöthet; die Löthstellen selbst wurden stets auf 0° gehalten. In der Mitte des Drahtes waren Abzweigungen aus Platinrhodiumdraht mit 10 Proc. Rhodiumgehalt angeschweisst, die etwa ein 12 cm langes Stück von Platindraht zwischen sich liessen (Fig. 6). Ausserhalb des Ofens waren diese Abzweigungen gleichfalls an Kupferdrähte gelöthet; die Löthstellen waren auch stets auf 0°. Dies hatte einmal den Zweck, dass bei der Widerstandsmessung, ausser den zu vernachlässigenden Thomsonströmen, in dem Stromkreis $\alpha x \beta W$ keine störenden thermoelectrischen Kräfte auftreten konnten; sodann war es nöthig, weil dieselben Platin- und Platinrhodiumdrähte gleichzeitig als Thermoelemente benutzt und bei der Bestimmung der thermoelectrischen Kraft die kalte Löthstelle immer auf 0° gehalten wurde. Die Platindrähte bildeten nämlich die Brückenzweige α und β, während die Platinrhodiumdrähte in den Stromkreis eingefügt waren. Die thermoelectrischen Kräfte,

die in diesem Stromkreise infolge von ungleicher Heizung der Stellen C und D möglicherweise auftreten können, addiren sich zu der electromotorischen Kraft E_1, deren Werth nicht in die Messung eingeht.

Die Widerstandsmessung wurde jedesmal erst dann vorgenommen, wenn die Heizung des Ofens stationär geworden war und wir uns durch die Messung der Temperatur an den beiden Enden des Widerstandes überzeugt hatten, dass diese annähernd gleich heiss waren. Das Mittel aus den beiden Endtemperaturen galt als Temperatur des ganzen Drahtes. Bei der eigentlichen Widerstandsmessung wurde folgende Reihenfolge beobachtet: zuerst nochmals Temperatur, darauf der variable Widerstand W, der constante Widerstand $\mathfrak{W}$, dann wieder der Widerstand W und zum Schlusse Temperatur. Aus diesen Zahlen wurden die entsprechenden Mittelwerthe gebildet, die dann alle für denselben Zeitpunkt gelten. Die Messungen wurden möglichst schnell hinter einander ausgeführt. Auf die betreffenden Schaltungen, die das Uebergehen von der einen Messung zu der anderen sehr schnell ermöglichten, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden.

§ 5. Dauernde Widerstandsänderungen von Platin- und Palladiumdrähten unter dem Einfluss von Wasserstoff und Kieselsäure.

Die Widerstandsmessungen von Platindrähten lassen sich bei hohen Temperaturen nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln anstellen, denn sonst erhält man nach jeder Heizung unregelmässige und dauernde Widerstandsänderungen des Platindrahts, die jede Gesetzmässigkeit ausschliessen. Einmal dürfen die Drähte nicht zu dünn sein, wenn man sie über 1200° erhitzt, da sonst zuviel Metall durch Verdampfung verloren geht und der Widerstand so stark zunimmt, dass auch eine andauernde Controlle, die man nach jeder Heizung im kalten Zustande vornehmen kann, keinen Nutzen mehr gewährt. Sodann ist aber besonders darauf zu achten, dass der zu messende Widerstand mit den Heizgasen nicht in Berührung kommt. Besonders ist es der Wasserstoff, der in Gegenwart von kieselsäurehaltigen Substanzen dauernde Widerstandsänderung des Platins, namentlich bei Temperaturen von 850° aufwärts, hervorruft.

In Anbetracht der Wichtigkeit, die diese Erscheinung für die Benutzung des Siemens'schen Widerstandspyrometers besitzt, haben wir das Verhalten von Platinwiderständen in der Wasserstoffatmossphäre bei solchen Temperaturen näher untersucht.

Die benutzten Platinwiderstände waren Drähte von etwa 16 cm Länge und etwa 0,03 cm Durchmesser und lagen in einem Porzellanrohr, das nur von aussen glasirt war. Die Heizung geschah für Temperaturen bis 1250° im Gasofen, für höhere Temperaturen im Deville'schen Ofen. Die Widerstands- und Temperaturmessungnn wurden nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt. Es kam uns bei dieser Untersuchung besonders auf die dauernde Widerstandsänderung an, die nach jeder Heizung eingetreten war. Deshalb wurde der Widerstand des Platindrahts stets nach vollständigem Erkalten des Ofens bei Zimmertemperatur gemessen. Für den vorliegenden Zweck genügte diese Methode vollkommen, da die zu beobachtenden Wirkungen sehr gross waren. Hätte man die Widerstandsmessungen genauer anstellen wollen, so wäre offenbar das Eintauchen in ein Flüssigkeitsbad nicht zu umgehen gewesen. Dann hätte der Platindraht aber jedesmal aus dem Porzellanrohr entfernt werden müssen, und bei dieser Operation wären Widerstandsänderungen infolge von Biegungen und Torsionen des Drahtes nicht zu vermeiden gewesen.

Den Wasserstoff, mit dem die Porzellanröhre bei diesen Versuchen mit Hülfe der schon oben beschriebenen Einrichtungen gefüllt wurde, stellten wir anfangs mit Zink und Salzsäure her. Um aber dem Einwande zu begegnen, dass die Widerstandsänderungen, die das Platin in der Wasserstoffatmosphäre erfährt, möglicherweise durch Verunreinigungen des Zinks und der Salzsäure bedingt seien, haben wir später nur electrolytisch gewonnenen Wasserstoff benutzt. Die Erscheinungen haben dadurch aber keine Veränderung erlitten. Bemerkt sei nur noch, dass der Wasserstoff vor dem Eintritt in die Porzellanrohre durch Ueberleiten über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet wurde.

Die folgenden drei Tabellen, die das Verhalten von drei verschiedenen Platindrähten angeben, veranschaulichen die Resultate dieser Untersuchungen.

1. Patindraht *a*.

	Widerstand bei 15°
Zuerst ausgeglüht	0,239 Ohm
Zweimal in Luft bis 1100° erhitzt	0,238
Zweimal in Vacuum bis 1200° erhitzt	0,240
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,262
In Vacuum bis 1200° erhitzt	0,253
Darauf abwechselnd in Luft, Vacuum und Wasserstoff bis 850° erhitzt	0,254
Darauf abwechselnd in Luft, Vacuum und Wasserstoff bis° 400 erhitzt	0,257
In Wasserstoff erhitzt und abgekühlt	0,266

2. Platindraht λ.

Ausgeglüht	0,183
In Luft erhitzt bis 1250°	0,182
In Luft erhitzt bis 1250°	0,182
In Luft erhitzt bis 1200°	0,182
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,188
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,198

3. Platindraht μ.

Anfangs	0,247
Mehrere Tage bei Zimmertemperatur in Wasserstoff	0,246
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,251
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,255

Als der Platindraht λ nachträglich im Deville'schen Ofen in einer mit Wasserstoff angefüllten Thonröhre bis auf 1550° erhitzt wurde, war er nach dem Erkalten vollständig in kleine Stücke zerbrochen.

Die Ansicht, dass diese Widerstandsänderungen von Platindrähten durch die Bildung von Platinsilicium entstehen, indem die Kieselsäure der Porzellanröhren durch den Wasserstoff in hohen Temperaturen reducirt wird, ist auch dadurch gestützt, dass wir solche Aenderungen nicht beobachteten, als wir Platindrähte in der Wasserstoffatmosphäre electrisch glühten. Die Drähte waren bei diesen Versuchen frei in Glasröhren ausgespannt, die so weit waren, dass sich die Wandungen selbst bei der hellsten Gluth der Drähte nur mässig erwärmten.

Auch bei Palladium ist die Einwirkung des Wasserstoffs in hoher Temperatur bei Gegenwart von Kieselsäure besonders auffallend. Es legen sich hier zwei Erscheinungen übereinander. Einmal die schon von Graham entdeckte Aufnahme von Wasserstoff im kalten Zustande, infolge deren der Widerstand von Palladiumdrähten bis 60 Proc. wachsen kann. Diese Anderung kann durch Entwickelung von Sauerstoff in

der electrolytischen Zelle leicht wieder rückgängig gemacht werden. Sodann erfolgt auch eine dauernde Zunahme des Palladiumwiderstandes in hoher Temperatur, wenn die Drähte in durch Wasserstoff gefüllten Thonröhren oder Porzellangefässen erhitzt werden. Diese Zunahme ist nicht wieder rückgängig zu machen und erklärt sich aus der Bildung von Palladiumsilicium. Sie hängt sehr von der Zeit ab, und man kann durch längeres Erhitzen in Wasserstoff auf 1500° bewirken, dass einzelne Stellen des Palladiumdrahtes durchschmelzen, während andere eine ganz krystallinische Structur annehmen. Das so gebildete Palladiumsilicium ist übrigens auch noch im Stande, beträchtliche Mengen von Wasserstoff im kalten Zustande aufzunehmen und dadurch eine weitere Vergrösserung seines Widerstandes zu erleiden. Die Aenderungen des Schmelzpunktes durch die Bildung von Palladiumsilicium und Platinsilicium sind oben erwähnt.

	Widerstand in Ohm		Mittlerer Temperaturcoeff. zwisch. 0° und 100°
	bei 0°	bei 100°	
Platindraht II, hart gezogen	**0,1105**	**0,1525**	**0,380**
Platindraht II, mehrfach bis 1200° in Luft geglüht	0,1126	0,1552	0,378
Platindraht I, mehrfach in Luft bis 1600° geglüht und durch die Ofengase verunreinigt	0,03550	0,04697	0,309$_5$
Platindraht ω, mehrfach in Wasserstoff bis 1200° geglüht	0,2605	0,3465	0,330
Platindraht μ, kürzere Zeit in Wasserstoff bis 1200° geglüht	0,2289	0,3117	0,362
Rhodiumdraht, hart	0,02591	0,0336	0,297
Rhodiumdraht, mehrfach geglüht bis 1700°	0,01649	0,1995	0,219
Palladiumdraht, hart	0,1090	9,1435	0,316$_5$
Derselbe Draht, kalt mit H gesättigt [1]	0,1682	0,1991	
	0,1618	—	0,231
Palladiumdraht, in H bis 1500° geglüht	0,02476	0,03503	0,415
Derselbe Draht, kalt mit H beladen	0,02698	0,03790	0,405
Iridiumdraht, hart und spröde [2]	0,00787	0,01079	0,371

Bei den soeben beschriebenen Erscheinungen ändert sich aber nicht allein der absolute Betrag des Widerstandes, sondern auch der Temperaturcoefficient. Wir haben für verschiedene Drähte, die in Luft oder Wasserstoff geglüht waren,

1) Der Draht gibt bei der Erhitzung auf 100° schon H ab.

2) Der Draht aus reinem Iridium stammt von Heräus.

die mittleren Temperaturcoefficienten zwischen 0° und 100° bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in der vorhergehenden Tabelle enthalten.

§ 6. Widerstandsänderung von reinem Platin und Rhodium mit der Temperatur.

Nach den beschriebenen Methoden und unter Vermeidung der schädlichen Einwirkung des Wasserstoffs wurden die Widerstände von Platin- und Rhodiumdrähten erst kalt gemessen, dann bei 100°. Zwischen 220° und 400° wurden Salpeterbäder benutzt, für höhere Temperaturen bis 1200° verwendeten wir den schon früher beschriebenen Gasofen, durch den ein aussen glasirtes Porzellanrohr quer hindurchgelegt war; die Drähte wurden durch besondere Porzellancapillaren von einander isolirt. In den höchsten Temperaturen endlich benutzten wir den Deville'schen Ofen, durch den ein aussen glasirtes Rohr von schwerschmelzbarer Masse gelegt war. Die Drähte wurden durch Capillarröhren aus derselben Masse voneinander isolirt.

Beim ersten Ausglühen änderten das Platin und das Rhodium ihren Widerstand und ihren linearen Temperaturcoefficienten α zwischen 0° und 100°. Die Messungen beziehen sich daher alle auf den ausgeglühten Widerstand.

In Tabelle I ist der zunächst im Deville'schen Ofen gemessene Widerstand I nach den bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen enthalten. Man sieht daraus, wie empfindlich der Platinwiderstand gegen Verunreinigungen ist. Das Schutzrohr war am Schlusse der Beobachtungen im Deville'schen Ofen gesprungen und die Drähte den Ofengasen ausgesetzt gewesen. Infolge davon war der Temperaturcoefficient α von 0,00381 auf 0,00310 heruntergegangen und der ganze Verlauf des Widerstandes bei höherer Temperatur ein anderer, wie die darauffolgenden Beobachtungen im Gasofen zeigen.

In Tabelle II sind die mit einem neuen Widerstand II aus reinem Platin gemachten Beobachtungen enthalten.

In Fig. 7 ist der Verlauf dieser verschiedenen Widerstände in ausgeglichenen Curven gezeichnet. Die ausgezogene Linie bezieht sich auf das reine Platin. Bei 1000° stimmen

die Widerstände I und II überein, fangen aber schon über 1000° an etwas abzuweichen. Die punktirte Linie gehört zum Widerstand II. Es zeigen also auch ganz reine Platinwiderstände keine genaue übereinstimmende Abhängigkeit von der Temperatur und ebenso wenig lässt sich aus dem Verhalten bei niedriger Temperatur auf die Werthe bei hoher Temperatur mit Sicherheit schliessen. Bei sehr hoher Temperatur wird die Abhängigkeit des Widerstandes mehr und mehr geradlinig und deshalb wird eine Extrapolation dort grössere Wahrscheinlichkeit bieten als in den tieferen Temperaturen.

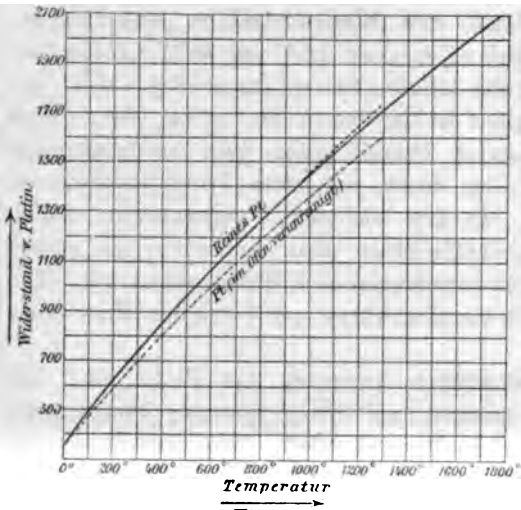


Fig. 7.

Tabelle III enthält die Mittelwerthe der mit Rhodium[1]) gemachten Beobachtungen. Sie kann gleichzeitig als Beispiel für den Gang der wirklich gemessenen Widerstände x dienen, durch welche die Compensation ausgeführt wurde.

In Fig. 8 ist der Widerstand von geglühtem Rhodium gezeichnet. Die Curve unterscheidet sich sehr erheblich von der für Platin gefundenen. Sie hat anfangs entgegengesetzte Krümmung und später einen Wendepunkt. Besonders auffallend ist der Unterschied des Temperaturcoefficienten α von geglühtem und ungeglühtem Rhodium.

Es zeigt sich bei diesen Metallen, dass der Temperaturcoefficient nicht nur von der Reinheit, sondern auch von dem

1) Der Rhodiumdraht stammte ebenso wie alle anderen Platinmetalle aus der Platinschmelze von W. C. Heräus in Hanau. Diese Firma hat unter Ueberwindung grosser Schwierigkeiten diesen Draht von 1 m Länge und etwa 1 mm Durchmesser (aber nicht ganz kreisförmigem Querschnitt) hergestellt, was früher noch nicht gelungen war, da die Sprödigkeit des reinen Rhodiums der technischen Bearbeitung grosse Hindernisse entgegenstellt.

Härtezustande abhängt, in der Weise, dass das ausgeglühte, also weichere Metall einen kleineren Temperaturcoefficienten erhält.

Für die Abhängigkeit des Widerstandes von reinem Platin von der Temperatur ist von Callendar und Griffith [1]) eine empirische Formel aufgestellt worden, deren Constanten durch die Werthe des Widerstandes bei 0°, 100°, 444° (Siedepunkt des Schwefels) bestimmt sind. Mit Hülfe dieser Formel werden die höheren Temperaturen extrapolirt. Ist R_0 der Widerstand bei 0°, R_1 bei 100°, R bei der Temperatur ϑ und setzt man

$$\vartheta_p = \frac{R - R_0}{R_1 - R_0} 100 = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha},$$

so ist

$$\vartheta - \vartheta_p = \frac{\vartheta}{100}\left(\frac{\vartheta}{100} - 1\right)\delta,$$

wo die Constante δ durch den Werth von R bei 444° bestimmt wird.

Mit dieser Formel haben Heycock und Neville [2]) eine Anzahl von Schmelzpunkten bestimmt, die sich in guter Uebereinstimmung mit unseren Werthen befinden.

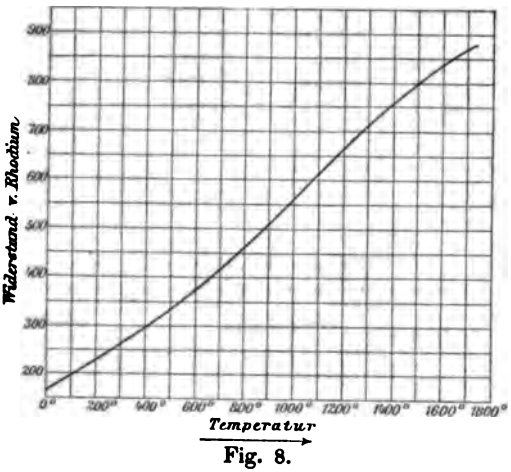


Fig. 8.

Die von uns gemachten Beobachtungen über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur lassen sich durch diese Formel nur ungenügend darstellen. Nach der Callendar'schen Formel berechnet sich eine Curve stärkerer Krümmung als unsere Beobachtungen ergaben.

Dass die Extrapolation von niedriger Temperatur auf weitabliegende Werthe bei hoher unsicher ist, folgt schon daraus, dass zwei verschiedene Drähte von reinem Platin Curven ergeben, die erst bei höherer Temperatur sich voneinander abzweigen.

---

1) Callendar u. Griffith, Phil. Trans. 1891. p. 43—72.
2) Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. Febr. 1895.

Tabelle I.

Platinwiderstand I im Deville'schen Ofen. $\alpha = 0{,}00381$.

Temperatur		Widerstand in Ohm	Temperatur		Widerstand in Ohm
Mikrovolt	Grade		Mikrovolt	Grade	
	0°	0,0355			
11400	1193	0,1595	12020	1247°	0,1651
12740	1307	0,1699	13000	1328	0,1720
12960	1325	0,1712	13470	1368	0,1759
14420	1446	0,1827	13850	1399	0,1780
15200	1513	0,1877	13720	1387	0,1782
15630	1553	0,1910	14290	1436	0,1821
16000	1578	0,1933	15590	1550	0,1908
15680	1545	0,1905	16120	1595	0,1946
14710	1475	0,1852	16370	1610	0,1962
14170	1425	0,1804	14840	1485	0,1856
13790	1395	0,1787	14550	1457	0,1835
13700	1385	0,1771	14160	1425	0,1802
13130	1343	0,1731	13210	1346	0,1732
12710	1303	0,1699	13110	1338	0,1729
12020	1245	0,1657	12120	1255	0,1645
9640	1045	0,1510	11710	1221	0,1641
			10800	1144	0,1574
			10530	1122	0,1556
			9550	1040	0,1487
			9290	1018	0,1465
				0	0,0356

Derselbe Widerstand im Gasofen. $\alpha = 0{,}003096$.

in Bädern	Widerstand in Ohm	Temperatur		Widerstand in Ohm
		Mikrovolt	Grade	
		11860	1230°	0,1558
		12170	1255	0,1563
0°	0,03550	12100	1252	0,1585
18	0,03744	12200	1263	0,1573
100	0,04697	11870	1235	0,1553
224	0,06047	11300	1185	0,1511
245	0,06297	10410	1110	0,1458
261	0,06571	9979	1075	0,1427
296	0,06882	9637	1045	0,1408
307	0,07001	8645	961	0,1326
355	0,07487	8252	920	0,1299
385	0,07835	7935	892	0,1271
383	0,07803	7546	857	0,1240
346	0,07398	7099	815	0,1203
		6681	772	0,1164
		6161	720	0,1111
		5505	657	0,1062
		5087	617	0,1002
		4614	567	0,0972

Tabelle II.

euer Platinwiderstand II { Widerst. vor d. Ausglühen 0,1105 / „ nach „ „ 0,1126 } bei 0°
α „ „ „ 0,003783
α vor „ „ 0,003801

Die Tabelle ist reducirt auf den Widerstand 0,03550 bis 0° und der Widerstand *nach dem Ausglühen* zu Grunde gelegt.

In Bädern Temperatur Grade	Widerstand	Im Gasofen Temperatur Grade	Widerstand
0°	0,03550	598°	0,1064
225	0,06429	663	0,1131
231,8	0,06511	715	0,1186
240,2	0,06600	785	0,1256
260,3	0,06884	842	0,1318
288,0	0,07217	900	0,1366
336,4	0,07781	970	0,1329
347,7	0,07913	1253	0,1695
342,0	0,07840	1250	0,1688
224,9	0,06428	1195	0,1641
		1167	0,1636
100	0,04900	712	0,1177
		800	0,1276
18	0,03794	940	0,1405
		1055	0,1516
		1085	0,1540
		1103	0,1555
		1130	0,1580
		1267	0,1703
		1260	0,1694
		1237	0,1677
		1220	0,1662

Tabelle III.

Widerstand von Rhodium (Mittelwerthe).
$\alpha = 0{,}00210$. Bei ungeglühtem Rhodium α 0,002933.

Temperatur Mikrovolt	Temperatur Grade	Widerst. W Compensirt durch x Ohm	Constanter Vergleichswiderst. $\mathfrak{W} = 0{,}1$ Ohm. Compensirt durch x Ohm	Widerst. W Ohm
		In Bädern.		
	0°			0,01649
	100			0,01995
	225			0,02433
	240			0,02515
	275			0,02648

Temperatur		Widerst. W Compensirt durch x Ohm	Constanter Vergleichswiderst. $\mathfrak{W} = 0{,}1$ Ohm Compensirt durch x Ohm	Widerst. W Ohm
Mikrovolt	Grade			
		Im Gasofen.		
416,6	490°	15,75	47,10	3364
624,8	585	17,20	46,95	3685
838,1	650	18,80	46,90	4001
1041	735	20,00	46,80	4297
1250	775	21,00	46,76	4514
1457	820	22,10	46,70	4756
1666	870	23,10	46,70	4970
1873	920	24,05	46,65	5196
2082	965	24,90	46,60	5367
2497	1030	26,44	46,55	5704
2913	1095	28,00	46,50	6043
3335	1155	29,40	46,45	6351
3744	1210	30,90	46,40	6680
4159	1265	32,20	46,35	6967
		Im Deville'schen Ofen.		
3329	1150	29,50	46,80	6326
3744	1210	30,90	46,75	6631
4160	1260	32,15	46,70	6905
4574	1305	33,26	46,65	7149
4989	1360	34,35	46,50	7405
5404	1410	35,25	46,40	7614
5819	1460	36,22	46,30	7838
6233	1515	37,12	46,22	8046
6647	1570	38,00	46,12	8253
7061	1620	38,85	46,05	8450
7475	1673	39,60	46,00	8619
7888	1725	40,35	46,00	8784

§ 7. **Vorbereitende Versuche mit Luftthermometergefässen aus schwer schmelzbarer Masse in sehr hoher Temperatur.**

Die Herstellung von Gefässen, die auch in jener Temperatur, wo das Porzellan schon ganz weich wird (ungefähr Nickelschmelze), noch luftthermometrische Versuche gestatten, wurde in der Weise versucht, dass schwer schmelzbare Thone, die allerdings nur wenig plastisch waren, zu Gefässen verarbeitet wurden. Hr. Dr. Hecht fand sehr bald derartige Materialien, die sich nach dem Brennen im Porzellanofen noch bei dem Schmelzpunkt des Palladiums haltbar erwiesen. Das die Temperatur der Porzellanöfen aber nicht hinreichte, um diese Masse gar zu brennen, so waren die Wandungen der Gefässe auch nach dem Brennen noch sehr porös; die einzige

Dichtung wurde durch die Glasur hergestellt. Die Versuche, eine passende Glasur auszufinden, nahmen viel Zeit in Anspruch: anfangs zeigten sich verschiedene Glasuren in hoher Temperatur undicht, wenn sie auch im kalten Zustande dicht waren. Weil die Glasur hier ebenso wie bei den Porzellangefässen viel früher flüssig wird, als der Erweichungspunkt der eigentlichen Masse eintritt, so benutzten wir auch hier wieder unsere frühere Methode, wonach im Innern der Gefässe stets ein geringerer Druck herrschen muss als aussen. Unter dieser Bedingung wird die Glasur nämlich durch den äusseren Luftdruck in die Poren der Wandungen hineingepresst, während sie umgekehrt sofort aufgeblasen wird. Versuche mit Gefässen, die auch innen glasirt waren, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, da die flüssige Glasur fortwährend Gase und Dämpfe entwickelt, die den Druck verändern.

Mit den aussen glasirten Gefässen, die freilich stark poröse Wandungen hatten, durch die Glasur aber bei der angegebenen Vorsichtsmaassregel bis zum Weichwerden der Masse dicht gehalten wurden, haben wir nun manometrische Messungen anzustellen gesucht.

Es zeigte sich zunächst, dass die porösen Wände einen ungünstigen Einfluss auf den Druck des eingeschlossenen Luftquantums ausübten. Der Gleichgewichtszustand stellte sich nämlich erst nach langer Zeit her, sodass sich Messungen nicht anstellen liessen. Der langsame Ausgleich des Druckes, der zuweilen Tage dauerte, war bei Luft und Stickstoff ungefähr gleich ungünstig.

Wurde dagegen Wasserstoff als Füllung angewendet, so fand ein schneller und sicherer Ausgleich des Druckes statt. Aenderungen des Volumens folgt der Druck des Wasserstoffs etwa ebenso schnell, wie bei Luft in Porzellangefässen. Als die mit Wasserstoff gefüllten Gefässe erwärmt wurden, verhielt der Druck sich bis etwa 700° auch ganz regelmässig, begann dann aber bei weiter steigender Temperatur plötzlich und schnell abzunehmen. Nach der Abkühlung des Gefässes war ein Theil der Füllung verschwunden.

Um dies Verhalten, das möglicher Weise darauf beruhen konnte, dass die Gefässe bei hoher Temperatur für den Wasserstoff nicht mehr dicht waren, zu untersuchen, wurde

folgender Weg eingeschlagen. Aus der Masse der Luftthermometergefässe wurden aussen glasirte cylindrische Röhren von 1 m Länge angefertigt, die theils 2 cm, theils 4 cm lichte Weite hatten. Zwei solche Röhren von verschiedener Weite wurden ineinander geschoben und durch den Deville'schen Ofen gelegt. An dem einen Ende waren beide Röhren gegeneinander und gegen die Atmospäre abgeschlossen, an dem anderen Ende waren Glasröhren angekittet, die es gestatteten, sowohl das innere Rohr als den ringförmigen Zwischenraum je für sich mit der Luftpumpe und dem Wasserstoffentwickelungsapparat zu verbinden. Zunächst wurde nun im inneren Rohre Vacuum gehalten und in den Zwischenraum Wasserstoff geleitet; auch nach längerem Heizen drang in diesem Falle kein Wasserstoff ins innere Rohr, dagegen verschwand ein Theil des Wasserstoffs im Zwischenraum. Nun wurde auch ins innere Rohr Wasserstoff geleitet, dessen Druck aber geringer war als im Zwischenraum. Trotzdem verminderte sich beständig der Druck im Innern des engeren Rohres.

Hiermit war nachgewiesen, dass die Gefässe auch bei hoher Temperatur dicht bleiben. Der Grund für das Verschwinden des Gases konnte jetzt nur in einer chemischen Umsetzung gesucht werden. Hr. Prof. Mylius wies in der Thonmasse Eisenoxyd nach; hiernach ist es wahrscheinlich, dass solches während der Heizung von dem Wasserstoff reducirt wurde.

Es hatte sich bei diesen Beobachtungen gezeigt, dass die Röhren, die bei ihrer Herstellung aus der Thonmasse gepresst waren, viel weniger porös waren als die geformten Gefässe. Aus diesem Grunde liessen wir die Gefässwände pressen, soweit es anging und beobachteten bei den gepressten Gefässen in der That einen schnelleren Ausgleich des inneren Druckes auch bei Luft und Stickstoff. Dabei verhielt sich die Luft insofern noch etwas unregelmässig, als ein kleiner Theil infolge von Oxydationen verschwand. Stickstoff, der dadurch gewonnen wurde, dass atmosphärische Luft durch fünf hintereinander geschaltete Flaschen mit alkalischer Pyrogallussäurelösung geleitet wurde, verhielt sich regelmässig.

Es blieben nun noch zwei Uebelstände übrig. Einmal zeigten die ungaren Gefässe einen starken Schwund des Volumens bei der Heizung, der eigentlich erst dann aufhörte,

wenn sie im Deville'schen Ofen gar gebrannt waren. So hatte ein Gefäss, das anfangs einen Inhalt von 108,5 ccm besass, nach längerem Erhitzen in mässiger Rothgluth einen solchen von 107,5 ccm und nach der Erwärmung auf 1400° einen Inhalt von 102,1 ccm. Ein zweites Gefäss, das nach der Erwärmung auf 1300° einen Inhalt von 104,5 ccm besass, zeigte eine Abnahme auf

89,4 81,7 80,8,

nachdem es inzwischen auf 1540°, 1560° und 1570° erwärmt worden war. Für diese Erscheinung ist nicht allein die maximale Temperatur maassgebend, sondern auch die Dauer der Heizung.

Die Gefässe, auf die sich diese Angaben beziehen, hatten dieselbe Form, wie unsere früheren Porzellangefässe, die zur Messung der Temperatur bis 1550° dienten. Sie bestanden aus einem mittleren röhrenförmigen Theil, dem eigentlichen Gefäss, an das sich an beiden Enden Capillaren von 10 mm äusseren und 2 mm inneren Durchmesser und 45 cm Länge ansetzten. Der Inhalt der Gefässe wurde nach der volumenometrischen Methode bestimmt, da man hierbei am besten das Volumen misst, das für die luftthermometrischen Messungen in Frage kommt. Nimmt man ausserdem noch eine Auswägung mit Quecksilber vor, so bekommt man gleichzeitig Aufschluss darüber, welcher Theil des bestimmten Volumens auf die Poren entfällt.

Konnten die Gefässe auf diese Weise auch auf ein bestimmtes Volumen gebracht werden, da sie, soweit sie im Deville'schen Ofen lagen, gar gebrannt wurden, so blieben doch bei unserer Anordnung die herausragenden Capillaren porös. Wir erhielten also einen grossen schädlichen Raum, der bei der geringen Grösse der Gefässe keine sicheren Messungen mehr erlaubte. Um von der Grösse dieses schädlichen Raumes eine Vorstellung zu geben, wollen wir noch einige Angaben über das zweite Gefäss machen. Von dem Inhalt von 80,8 ccm, den es nach den verschiedenen Heizungen angenommen hatte, entfallen 65,0 ccm auf das eigentliche Gefäss, das mit Wasser ausgewogen 65,0 und mit Quecksilber 65,0 ccm ergab. Auf die beiden porösen ungaren

Capillaren kommen 13,8 ccm. Für eine davon ergab sich nach der volumenometrischen Messung ein Inhalt von 8,2 ccm; eine Auswägung mit Wasser ergab 4,5 und eine Auswägung mit Quecksilber 1,2 ccm. Dem letzteren Volumen entspricht die Weite der Capillare, die ungefähr 2 mm betrug. Auf die Poren kommen also 7,0 ccm. Der Unterschied zwischen der Auswägung mit Quecksilber und Wasser erklärt sich daraus, dass das Wasser noch theilweise in die Poren eindringt.

Für eine Verwendung der Gefässe war es deshalb nicht zu umgehen, diese in ihrer ganzen Länge gar zu brennen. Die Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde hat es uns in dankenswerther Weise gestattet, für einen solchen Brennversuch einen ihrer Wassergasöfen zu benutzen. Der benutzte Ofen war in rechteckiger Form aus sehr feuerfesten Chamottesteinen gebaut und gross genug, um die Gefässe mit den Capillaren in horizontaler Lage aufzunehmen. Die Heizung geschieht durch ein Gemisch von Wassergas (Wasserstoff und Kohlenoxyd) und vorgewärmte Luft, das durch gekühlte Eisendüsen eingeblasen wird. Hr. Ingenieur Diecke, der diese Oefen construirt hat, unterstützte unsere Versuche auf das Bereitwilligste, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen. Bei einer Temperatur von ungefähr 1700° wurden die unglasirten Gefässe vollständig gar gebrannt; nur hatten sich die Capillaren infolge der horizontalen Lage verzogen.

Die Volumenbestimmung eines solchen gar gebrannten Gefässes ergab nach der volumenometrischen Methode für den Theil des eigentlichen Gefässes und für eine Capillare von 22 cm Länge

101,5 ccm und 0,84 ccm.

Eine Auswägung mit Quecksilber ergab für dieselben Stücke

100,1 ccm und 0,70 ccm.

Wie man sieht, ist der Einfluss der Poren nur noch sehr gering. Die Masse zeigte eine vollständig porzellanartige Beschaffenheit und zog kein Wasser mehr an. Sie war auch ohne Glasur im kalten Zustande vollständig luftdicht.

Es ist Aussicht vorhanden, dass die königl. Porzellanmanufactur Einrichtungen treffen wird, um glasirte Gefässe auch in senkrechter Lage gar zu brennen; diese werden für

luftthermometrische Messungen über 1450° hinaus, wo die Gefässe aus gewöhnlichem Hartbrandporzellan versagen, bald Eingang finden.

Inzwischen sind solche ungare Gefässe schon von H. Biltz[1]) für die „Bestimmung der Moleculargrösse einiger anorganischer Substanzen" benutzt worden. Das starke Schwinden der ungaren Gefässe bei höherer Temperatur ist auch von ihm bemerkt worden. Ferner findet er bei seinen Temperaturmessungen, bei denen die Temperatur der Gefässe aus der Menge der aus den heissen Gefässen ausgetriebenen Gasfüllung berechnet wurde, stets niedrigere Werthe bei Wasserstofffüllung als bei Stickstofffüllung und schiebt diese Erscheinung auf eine Diffusion des Wasserstoffs durch die glühenden Gefässwände. Wie wir oben schon erwähnten, beobachteten wir dieselbe Erscheinung, erklären sie aber durch die Reduction von Eisenoxyden.

Wir wollen bei der Gelegenheit bemerken, dass wir aus mehreren Gründen auch ein unregelmässiges Verhalten des Wasserstoffs in gewöhnlichen Porzellangefässen vermuthen. Wir haben deshalb schon Vorbereitungen getroffen, um luftthermometrische Messungen mit Porzellangefässen anzustellen, die mit Wasserstoff gefüllt werden.

Für genauere physikalische Messungen mit dem Luftthermometer ist die ungare Masse unbrauchbar; sie hat uns indessen schon wesentliche Dienste geleistet, indem sie die Herstellung von Schutzröhren ermöglichte, die für die Bestimmung der hohen Schmelzpunkte nöthig waren.

Bei der Volumenbestimmung der Gefässe nach der volumenometrischen Methode benutzten wir dasselbe Manometer wie bei den luftthermometrischen Messungen. Dieses hatte im grossen ganzen die schon früher beschriebene Form; nur bestand der feste Schenkel jetzt aus einer Glasröhre von gleichmässiger Weite, die eine Millimetertheilung trug. Einer Länge von 100 mm entsprach ein Inhalt von 30,67 ccm, wie mehrfache Auswägungen mit Quecksilber ergaben. Bei der Volumenbestimmung wurde der Inhalt der Gefässe durch passend gewählte Theile der Glasröhre vermehrt.

1) H. Biltz, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften zu Berlin, Januar 1895.

Schlussfolgerungen.

Wir glauben aus diesen Beobachtungen Folgendes schliessen zu können:

1. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ist als Grundlage für Temperaturmessung weniger geeignet als das Platinrhodiumthermoelement, weil man auch dann, wenn man den kalten Widerstand nach jeder Messung und den Temperaturcoefficienten zwischen 0° und 100° controllirt, keine Garantie für das Verhalten in hoher Temperatur besitzt.

2. Die von Callendar aufgestellte Formel gibt die Beobachtungen nicht genau genug wieder, um auf sie weitgehende Extrapolationen mit Sicherheit gründen zu können. Es muss also auch jeder Widerstand bis zu hoher Temperatur an die absolute Scale angeschlossen werden. Dann bietet aber das Thermoelement, das nur durch Verunreinigung durch Kohle und auch hier in verhältnissmässig geringem Grade verändert wird, den Vortheil einer unvergleichlich grösseren Constanz bei hoher Temperatur.

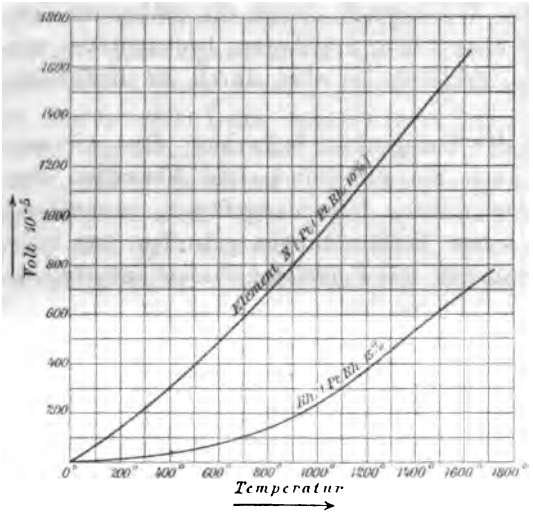


Fig. 9.

3. Das Thermoelement kann leicht mit dem Luftthermometer verglichen werden, weil es ohne Schwierigkeit ins Innere des Luftgefässes eingeführt werden kann und auf diese Weise auch bei nicht ganz gleichmässiger Wärmevertheilung im Ofen dieselbe Temperatur annimmt, wie die sich ausdehnende Luftmasse. Durch diese Methode können die Angaben des Luftthermometers controllirt werden, die mit denen des Thermo-

elementes bei verschiedenen Versuchen übereinstimmen müssen. Nur hierdurch ist es uns möglich gewesen, die unregelmässigen Veränderungen des Druckes in den Gefässen aus nicht gar gebrannter Masse festzustellen.

Um unsere bisher gewonnenen Zahlen in bequemer Weise zugänglich zu machen, geben wir die Abhängigkeit des Elementes *N* von der Temperatur 0° bis 1600° (Tabelle IV). In Fig. 9 ist diese Curve gezeichnet und daneben noch die eines Elementes aus reinem Rhodium gegen eine Platinrhodiumlegirung mit 15 Proc. Rhodiumgehalt, um die geringe Empfindlichkeit der Elemente mit grossem Rhodiumgehalt zu zeigen.

Tabelle IV.

Thermoelectrische Kraft des Platin-Platinrhodium-Elementes *N*. Zweite Löthstelle bei 0°.

Mikrovolt	Grade	Mikrovolt	Grade	Mikrovolt	Grade
565	100°	3950	500°	11460	1200°
900	150	4430	550	12660	1300
1265	200	4920	600	13860	1400
1700	250	5930	700	14450	1450
2120	300	6970	800	15040	1500
2570	350	8020	900	15630	1550
3030	400	9080	1000	16220	1600
3490	450	10260	1100		

Die gegenwärtig von W. C. Heräus gelieferten Elemente unterscheiden sich sehr wenig von Element *N*, die Abweichungen werden für jedes Element in einer Tabelle mitgeliefert.

Auf unsere Veranlassung hat die Firma Keiser & Schmidt in Berlin ein Galvanometer nach d'Arsonval construirt, dessen Zeiger auf zwei Scalen spielt, von denen die eine die Spannung in Volt, die andere die Temperaturgrade dem zugehörenden Thermoelement entsprechend abzulesen erlaubt. Die Angaben können auf diese Weise durch eine einfache electrische Messung controllirt werden, was von Zeit zu Zeit nothwendig ist. Den Widerstand längerer Zuleitungsdrähte vom Thermoelement zum Galvanometer kann man durch passendes Abgleichen des Vorschaltwiderstandes leicht berücksichtigen, der, ebenso wie die Wickelung der drehbaren Rolle, aus Manganin angefertigt wird, damit die Empfindlichkeit des Instruments durch die Temperatur des Beobachtungsraumes nicht wesentlich be-

einflusst wird. Das Thermoelement befindet sich in einer unten geschlossenen, von aussen glasirten Porzellanröhre, beide Drähte sind voneinander durch eine besondere Porzellancapillare isolirt. Zum Schutz ist das Porzellanrohr von einem Nickelrohr umgeben. Für höhere Temperaturen sind sowohl die Porzellanröhren als auch die Nickelröhren nicht mehr brauchbar, und man muss sich besonderer Schutzröhren aus schwer schmelzbarer Masse bedienen, die ebenfalls geliefert werden können.

Da es für viele Zwecke zu umständlich ist, die zweiten Löthstellen in Eis zu betten, so kann ein Thermometer in deren Nähe aufgehängt werden. Die Temperatur dieses Thermometers ist alsdann als Nullpunkt der Temperaturscala zu wählen. Deshalb ist die Scala des Galvanometers drehbar und der Zeiger ist, statt auf Null, auf die am Thermometer abgelesene Temperatur zu stellen.

10. *Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen; von A. Oberbeck.*

1. Wird ein dünner Platindraht durch einen electrischen Strom bis zu mässiger Rothgluth erwärmt und dann ein Luftstrom gegen denselben gerichtet, so hört das Glühen auf. Hat man die Stromintensität so regulirt, dass die Rothgluth eben beginnt sichtbar zu werden, so genügt hierzu ein recht schwacher Luftstrom, etwa der Hauch der ausgeathmeten Luft. Alle in dieser Beziehung anzustellenden Versuche weisen darauf hin, dass die abkühlende Wirkung der bei dem Draht vorbeifliessenden Luft nicht unbedeutend ist.

Ist man in der Lage, die Temperatur des erwärmten Drahtes genauer bestimmen zu können, so braucht man sich selbstverständlich nicht auf die Temperatur der beginnenden Rothgluth zu beschränken. Vielmehr kann man jede höhere Temperatur des galvanisch erwärmten Drahtes benutzen und die Abkühlung durch geeignete Luftströme unter Beibehaltung der Wärmeentwickelung in der Zeiteinheit beobachten.

Da mir frühere Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht bekannt sind, so habe ich hierüber einige Versuche angestellt, indem ich mir die folgenden Fragen vorlegte:

a) Welche Temperaturerniedrigungen erfährt ein Draht bei gleichmässig andauernder Wärmeerzeugung durch Luftströme von bekannter Geschwindigkeit?

b) Welche Wärmemengen werden einem auf einer constanten höheren Temperatur erhaltenen Draht durch Luftströmungen von bekannter Geschwindigkeit in der Zeiteinheit entzogen?

2. Versuche zur Beantwortung dieser Fragen schienen mir aus verschiedenen Gründen nicht ohne Interesse.

Sind zunächst für einen bestimmten Draht bei Erwärmung desselben durch einen sich stets gleichbleibenden Strom die Temperaturerniedrigungen infolge der Wirkung verschiedener

Luftströme ermittelt worden, so kann man umgekehrt aus der beobachteten Abkühlung einen Schluss auf die Geschwindigkeit eines unbekannten Luftstromes ziehen. Es liesse sich vielleicht sogar nach diesem Princip ein Anemometer herstellen. Jedenfalls hätte dasselbe den Vorzug einer sehr compendiösen Form. Denn es brauchte der dem Wind ausgesetzte Theil nur aus einem dünnen Platindraht von wenigen Centimetern Länge zu bestehen, der mit zwei stärkeren metallischen Zuleitungen versehen ist, denen man eine beliebige, zweckmässige Gestalt geben kann. Aber wenn auch wirkliche Geschwindigkeitsmessungen auf Schwierigkeiten stossen sollten, so würde ein derartiger Apparat jedenfalls geeignet sein, die relative Geschwindigkeit an verschiedenen Orten eines künstlich erzeugten Luftstromes zu messen. Man kann demselben z. B. feste Wände entgegenstellen und hierdurch seine Richtung und Stärke ändern oder seine Intensität schwächen, indem man ihm durchlässige Wände entgegensetzt. In allen diesen Fällen würde man aus der abkühlenden Wirkung auf die Luftgeschwindigkeit einen Schluss ziehen können.

Die Winde sind, wie Langley[1]) vor kurzem nachgewiesen hat, gewöhnlich Luftströmungen von veränderlicher Stärke. Dementsprechend wird ein Platindraht, welcher in den Lauf derselben gebracht und galvanisch erwärmt wird, bald höhere, bald niedrigere Temperaturen zeigen, jedenfalls aber schneller den Veränderungen des Windes folgen, als ein gewöhnliches Robinson'sches Anemometer.

Aber selbst abgesehen von allen weiteren Anwendungen dürfte die Frage nach der abkühlenden Wirkung von Luftströmen theoretisch nicht ohne Interesse sein. Unter gewissen Umständen kann dieselbe allerdings nach bekannten Regeln berechnet werden. Handelt es sich z. B. um eine ausgedehnte Platte, welche in ihrer ganzen Ausdehnung auf der einen Seite auf constanter höherer Temperatur erhalten, auf der anderen Seite überall von einem Luftstrom von niedrigerer Temperatur getroffen wird, so kann man zunächst die einfache Annahme machen, dass auf dieser Seite die freie Oberfläche der Platte auf der

1) S. P. Langley, The internal work of the wind. Smithsonian Contributions to knowledge. 884. p. 1—23. 1893.

Temperatur des Luftstromes erhalten wird. Der Wärmefluss durch die Platte würde dann nach der Theorie der Wärmeleitung zu berechnen sein. Ist die Temperaturdifferenz aber auf den beiden Grenzflächen erheblich, so steigt die Temperatur der Platte auch auf der kälteren Seite über die Temperatur der vorbeiströmenden Luft. Ohne Kenntniss der von derselben mitgeführten Wärmemengen würde man die weitere Rechnung nicht durchführen können. Dass es sich hierbei um eine für die Meteorologie nicht unwichtige Frage: um die Abkühlung des Erdbodens durch kalte, die Erwärmung desselben durch wärmere Winde handelt, mag noch nebenbei erwähnt werden. Noch complicirter wird der Vorgang bei der Wirkung von Luftströmen auf Körper anderer Gestalt, z. B. auf eine Kugel. Die Intensität der Luftströme ist hier für verschiedene Stellen der Kugel verschieden. Von der entsprechenden Mitnahme der Wärme von der Oberfläche hängt aber wieder die Leitungsbewegung der Wärme im Innern der Kugel ab.

3. Besitzt der erwärmte Körper so geringe Querdimensionen wie ein dünner Platindraht, so kann man mit grosser Annäherung die Temperatur des Drahtes als überall gleich annehmen. Diese Temperatur liegt aber mehr oder weniger hoch über derjenigen der vorbeifliessenden Luft. Hiernach besteht zwischen der Drahtoberfläche und einer derselben sehr naheliegenden Fläche in der Luft ein Temperaturunterschied von endlicher Grösse. Die Theorie der Wärmeleitung setzt aber stets voraus, dass zwischen sehr nahe gelegenen Flächen sehr kleine Temperaturunterschiede auftreten. Es ist daher zweifelhaft, ob auf diesen Vorgang die Gesetze der Wärmeleitung mit Berücksichtigung von Convectionsströmungen, welche ich früher entwickelt habe[1]), noch anzuwenden sind.

Hiernach schien es mir geboten, zunächst möglichst einfache, orientirende Versuche über diesen Vorgang anzustellen.

4. Leitet man durch einen dünnen Platindraht einen so schwachen Strom, dass eine merkliche Erwärmung des Drahtes nicht stattfindet, so entspricht der Widerstand des Drahtes der Temperatur der Umgebung. Bei Verstärkung des primären

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 11. p. 489—495; p. 634—652. 1880.

Stromes steigt die Temperatur des Drahtes. Der Widerstand desselben wächst dann ebenfalls. Hieraus kann man einen Schluss auf die höhere Temperatur des Drahtes ziehen. Die hier in Betracht kommenden Widerstandsbestimmungen wurden mit Hülfe eines Differentialgalvanometers ausgeführt.

Der Strom einer Accumulatorenbatterie wurde zu dem Zweck durch einen Regulirwiderstand, ein Ampèremeter, den zu untersuchenden Platindraht und durch einen weiteren Draht geleitet, welcher ungefähr denselben Widerstand, aber viel grösseren Querschnitt, als der Platindraht besitzt. Derselbe war so gross gewählt, dass auch bei den stärksten Strömen eine merkliche Erwärmung nicht eintrat. Von den Enden des Platindrahtes, sowie von den Enden des zuletzt erwähnten Widerstandes gehen Zweigleitungen zu den beiden Rollen eines Spiegelgalvanometers. In diese Zweige sind ausserdem noch Widerstandskästen eingeschaltet. Bezeichnet man die Widerstände, von denen die Zweige abgehen, mit w_1 und w_2, die Widerstände der beiden Zweigleitungen mit z_1 und z_2, die Stromintensitäten in denselben mit i_1 und i_2, so ist:

$$i_1 = \frac{w_1 J}{w_1 + z_1}, \quad i_2 = \frac{w_2 J}{w_2 + z_2},$$

wenn J die Intensität des Hauptkreises ist. Die Galvanometernadel ist im Gleichgewicht, wenn die beiden Zweigströme in einem von der Einheit wenig abweichendem Verhältniss stehen, also wenn

$$i_1 = k\, i_2.$$

Da ausserdem die Zweigwiderstände z_1 und z_2 mehr als tausendmal grösser als w_1 und w_2 sind, so ist die Nadel für jeden Werth von J in Ruhe, wenn

$$w_1 = \left(\frac{k\, w_2}{z_2}\right) . z_1$$

ist. Bei jeder Versuchsreihe blieben w_2 und z_2 unverändert. Also kann der einzuschaltende Widerstand z_1 stets als Maass für w_1 gelten.

Bezeichnet man die Werthe von w_1 und z_1 für einen schwachen Hauptstrom mit w_0 und z_0, für einen stärkeren Strom mit w und z, so ist

$$\frac{w}{w_0} = \frac{z}{z_0}.$$

Aus diesem Widerstandsverhältniss kann ein Schluss auf die Temperatur des Platindrahtes gezogen werden. Zu dem Zweck war das Verhältniss der Widerstände w/w_0 für eine Reihe bekannter Temperaturen bestimmt worden, wobei der Platindraht bis etwas über 200° erwärmt worden war. Ferner wurde das Verhältniss w/w_0 für den Beginn der Rothgluth im Dunkeln (etwas über 400°) und bei Tageslicht (ungefähr 520°) ermittelt und hieraus eine Curve construirt, in welcher die Temperaturen als Abscissen, die Widerstandsverhältnisse als Ordinaten dienten.

Genauere Bestimmungen der Temperatur sind hierbei nicht zu erwarten. Für den hier verfolgten Zweck genügt aber eine Schätzung derselben in der besprochenen Weise vollständig. Mit der beschriebenen Anordnung wird zunächst eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher der Platindraht in ruhender Luft sich befindet. Für jede Stromstärke erreicht schnell die Temperatur desselben einen Grenzwerth. Die dann noch durch den Strom erzeugten Wärmemengen werden theils durch Strahlung, theils durch Leitung an die angrenzende Luft in Verbindung mit Convectionsströmen der erwärmten Luft abgegeben.

Bei weiteren Versuchsreihen werden Luftströme gegen den Draht gerichtet. Dieselben wurden durch einen electromagnetischen Ventilator von $^1/_4$ Pferdekraft erzeugt. Die Stärke des Luftstromes hängt von der Rotationsgeschwindigkeit des Motors und diese von der Stärke des erregenden Stromes ab und konnte auf diese Weise in ziemlich weiten Grenzen verändert werden. Die Geschwindigkeit ist verschieden in verschiedener Entfernung von dem Motor. Sie wurde jedesmal an der Stelle, wo der Draht sich befand, mit Hülfe eines kleinen Fuess'schen Anemometers gemessen. Diesem Apparat ist eine Correctionstabelle beigegeben, nach welcher aus den Angaben des Zählerwerks die Windgeschwindigkeit entnommen werden konnte.

Sobald der Motor in Bewegung gesetzt wird, sinkt die Temperatur des Drahtes und wird bald bei gleichbleibender Stromintensität constant. Ihre Messung in der oben besprochenen Weise macht daher keine Schwierigkeit. Auch jetzt wird bei gleichbleibender Windgeschwindigkeit eine Ver-

suchsreihe in der Weise ausgeführt, dass dem electrischen Strom eine Reihe verschiedener Werthe gegeben wird. Bei kräftigem Luftstrom kann man die Stromintensität bis zu Werthen steigern, bei welchen bei ruhender Luft der Draht längst durchgeschmolzen wäre.

Auch jetzt wird die ganze in dem Draht erzeugte Wärme fortgeführt. Ein Bruchtheil derselben geht durch Bestrahlung an die Umgebung. Der Rest wird durch die vorbeifliessende Luft mitgenommen.

Bezeichnet man die in der Zeiteinheit von dem Draht ohne besondere Luftströme abgegebene Wärmemenge mit Q_1, so besteht dieselbe bei einer gewissen Temperatur des Drahtes aus der ausgestrahlten Menge S und der durch Leitung und Convectionsströme fortgeführten Menge L. Es ist also

$$Q_1 = S + L.$$

Wird bei Wirkung eines Luftstromes bei gleicher Temperatur des Drahtes die Wärmemenge Q_2 abgegeben, so besteht sie aus derselben ausgestrahlten Menge S und der durch den Luftstrom mitgenommenen Menge X. Also:

$$Q_2 = S + X.$$

Die Beobachtung gibt die Mengen Q_1 und Q_2. Die gesuchte Menge X kann daher nicht direct gemessen werden. Sie liegt aber zwischen den Grenzen

$$Q_2 \text{ und } Q_2 - Q_1,$$

da

$$Q_2 > X > Q_2 - Q_1$$

ist. Beide Werthe werden später angegeben. Einige weitere Schlüsse habe ich aus dem unteren Grenzwerth gezogen.

Ist die Intensität des durch den Draht fliessenden Stromes gemessen und der Widerstand desselben bekannt, so ist die erzeugte Wärmemenge

$$Q = k\, w\, i^2.$$

Ist w in Ohm, i in Ampère gegeben, so erhält man Q in Grammcalorien nach der Formel:

$$Q = 0{,}24\, w\, i^2.$$

5. Ich gehe hiernach zur Besprechung zweier Versuchsreihen über.

a) Der benutzte Platindraht hatte eine Länge von 7,5 cm und 0,05 mm Durchmesser. Derselbe war vertical zwischen zwei Streifen Kupferblech ausgespannt, durch welche der Strom zugeführt wird. Sein Widerstand, bei schwachem Strom gemessen, betrug 2,9 Ohm. Bei Benutzung stärkerer Ströme wächst derselbe infolge der Temperaturzunahme. Die Widerstandsverhältnisse wurden in der früher besprochenen Weise gemessen und sind in der folgenden Tabelle neben den in Ampère gemessenen Strömen in den Spalten w/w_0 angegeben. Daneben stehen die Temperaturen t, welche der Draht infolge der Erwärmung angenommen hat.

Die beiden mit A überschriebenen Columnen beziehen sich auf den Fall, dass der Draht von ruhender Luft umgeben ist. Die Werthe unter B ergaben sich, als ein gleichmässiger, horizontaler Luftstrom von 3,6 m Geschwindigkeit gegen den Draht gerichtet wurde. Bei den Versuchen C war derselbe Luftstrom in Gang gesetzt. Doch befand sich der Draht innerhalb einer cylindrischen Schutzhülle aus einem feinmaschigen Drahtnetz. Die Luftströmung wird dadurch nicht unerheblich geschwächt, übt aber immer noch eine beträchtliche Wirkung aus. Endlich sind unter $t_a - t_b$ und $t_a - t_c$ die Temperaturdifferenzen angegeben, welche einen directen Einblick in die abkühlende Wirkung gewähren.

Tabelle 1.

	A		B		C			
i	w/w_0	t	w/w_0	t	w/w_0	t	$t_a - t_b$	$t_a - t_c$
0,1	1,00	20°						
0,2	1,08	60						
0,3	1,19	110						
0,4	1,36	180			1,20	110°		70°
0,5	1,59	270	1,15	90°	1,27	150	180°	120
0,6	1,85	360	1,22	130	1,40	200	230	160
0,7	2,17	460	1,29	160	1,56	260	300	200
0,8	2,51	550	1,40	200	1,77	330	350	220
0,9	2,79	620	1,55	260	2,04	420	360	200
1,0			1,70	310	2,35	510		
1,1			1,89	370				
1,2			2,10	440				

Die abkühlende Wirkung der Luftströme ist also recht erheblich. Sie wächst mit der Temperatur, auf welcher der

Draht erhalten wird, und der Stärke der Ströme. Die Dämpfung des Luftstromes durch das Drahtnetz hat einen erheblichen Einfluss auf die abkühlende Wirkung.

Die Berechnung der abgegebenen Wärmemengen erfolgt zunächst für jede einzelne Beobachtung nach der zuvor angegebenen Formel. Man erhält dabei die Tabelle 2, in welcher die für jede einzelne Beobachtung berechneten Temperaturen (t) und Wärmemengen Q (in Grammcalorien) stehen.

Tabelle 2.

	A		B		C	
i	t	Q	t	Q	t	Q
0,3	110°	0,075				
0,4	180	0,152			110°	0,134
0,5	270	0,278	90°	0,201	150	0,227
0,6	360	0,466	130	0,307	200	0,353
0,7	460	0,744	160	0,483	260	0,535
0,8	550	1,124	200	0,627	330	0,793
0,9	620	1,582	260	0,879	420	1,157
1,0			310	1,190	510	1,645
1,1			370	1,601		

Da indess nur diejenigen Wärmemengen direct miteinander vergleichbar sind, welche dem Draht bei einer bestimmten, höheren Temperatur unter verschiedenen Umständen entzogen werden, so wurden für jede der drei Reihen Curven construirt, bei welchen die Temperaturen als Abscissen, die Wärmemengen als Ordinaten gezeichnet worden waren. Aus diesen Curven konnten dann die in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellten, den drei Versuchsreihen A, B, C entsprechenden Wärmemengen entnommen werden. Die Zahlen der Columne A entsprechen also den früher mit Q_1, diejenigen unter B und C den mit Q_2 bezeichneten Wärmemengen. Die entsprechenden Differenzen sind in den Columnen $B - A$ und $C - A$ enthalten. Die wahren, durch Strömung mitgenommenen Mengen liegen also zwischen B und $B - A$. Da letztere an sich schon einen gewissen Werth haben, indem sie zeigen wie viel mehr Wärme ein Draht von bestimmter Temperatur an bewegte als an ruhende Luft abgiebt, so habe ich an diese Zahlen noch weitere Betrachtungen angeknüpft. Hierzu war es erforderlich, die betreffenden Wärmemengen noch durch

die Temperaturdifferenzen des Drahtes gegen die Umgebung ($t^0 - 20^0$) zu dividiren. Die (zur Vermeidung von Decimalstellen noch mit 1000 multiplicirten) Quotienten sind in den beiden letzten Columnen der Tabelle enthalten.

Tabelle 3.

t	A	B	C	$B-A$	$C-A$	$\frac{A-B}{t-20}1000$	$\frac{C-A}{t-w^0}1000$
150°	0,11	0,40	0,23	0,29	0,12	2,23	0,92
200	0,17	0,62	0,35	0,45	0,18	2,50	1,00
250	0,25	0,85	0,51	0,60	0,26	2,61	1,13
300	0,35	1,12	0,68	0,77	0,33	2,75	1,20
350	0,46	1,45	0,86	0,99	0,40	3,00	1,21
400	0,58		1,06		0,48		1,26
450	0,71		1,31		0,60		1,40
500	0,90		1,60		0,70		1,46

Die Wärmemengen B sind mehr als dreimal so gross als die Mengen A, die Quantitäten C ungefähr doppelt so gross.

Das Verhältniss von $B-A$ zu $C-A$ ist nahezu constant.

b) Ein Platindraht von 13 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser wurde in gleicher Weise untersucht. Sein Widerstand bei Anwendung schwacher Ströme betrug 2,67 Ohm. In den folgenden Tabellen bedeutet A wiederum, dass die Untersuchung bei ruhender Luft angestellt wurde. Bei B wirkte ein Luftstrom von 1,46 m Geschwindigkeit, bei C ein solcher von 4,34 m.

Die folgenden Tabellen 4 und 5 sind nach den Versuchsergebnissen ebenso hergestellt wie die Tabellen 1 und 2 bei der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 4.

	A		B		C			
i	w/w_0	t	w/w_0	t	w/w_0	t	$t_a - t_b$	$t_a - t_c$
0,1	1,00	20°						
0,2	1,02	80						
0,4	1,15	100						
0,6	1,35	220	1,11	80°	1,03	40°	140°	180°
0,8	1,64	320						
1,0	1,95	390	1,53	280	1,18	120	110	270
1,2	2,26	460	1,78	350	1,28	180	110	280
1,3	2,43	510						
1,4			2,12	430	1,44	260		
1,7					1,78	350		
1,9					2,08	420		

Tabelle 5.

i	A		B		C	
	t	Q	t	Q	t	Q
0,4	100°	0,117				
0,6	220	0,311	80°	0,256	40°	0,237
0,8	320	0,674				
1,0	390	1,248	280	0,979	120	0,755
1,2	460	2,083	350	1,640	180	1,180
1,3	510	2,629			1	
1,4			440	2,659	260	1,806
1,7					350	3,293
1,9					420	4,805

In gleicher Weise, wie bei der ersten Versuchsreihe, wurde die vorstehende Tabelle zur Herstellung von Curven benutzt, bei denen die abgegebenen Wärmemengen als Functionen der Temperaturen des Drahtes dargestellt waren. Aus diesen ergiebt sich schliesslich Tabelle 6.

Tabelle 6.

t	A	B	C	B−A	C−A	$\frac{B-A}{t-20^\circ}1000$	$\frac{C-A}{t-20^\circ}1000$
100°	0,12	0,32	0,60	0,20	0,48	2,50	5,99
150	0,20	0,50	0,96	0,30	0,76	2,31	5,85
200	0,29	0,68	1,34	0,39	1,05	2,22	5,82
250	0,41	0,88	1,78	0,47	1,37	2,04	5,95
300	0,60	1,14	2,50	0,54	1,90	2,48	6,79
350	0,90	1,64	3,28	0,74	2,38	2,24	7,21
400	1,30	2,26	4,30	0,96	3,00	2,53	7,89

Die Resultate sind denjenigen der ersten Versuchsreihe ähnlich. Doch sind die Wärmemengen entsprechend der stärkeren Strömen grösser.

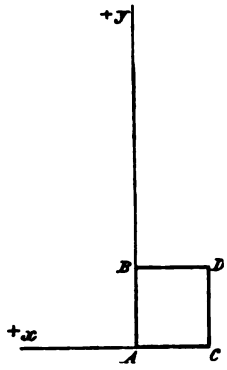
Bemerkenswerth ist, dass die Quotienten der Wärmemengen durch die Temperaturen bei der einen Reihe nahezu constant sind und bei der zweiten Reihe anfänglich ebenfalls gleiche Werthe haben und erst bei höheren Temperaturen ansteigen.

6. An einer früheren Stelle habe ich bemerkt, dass es mir zweifelhaft erschien, ob hier die Theorie der Wärmeleitung auch mit Berücksichtigung der Strömungen in dem Medium anwendbar ist. Trotzdem soll jedenfalls der Versuch gemacht werden, die beobachteten Erscheinungen mit Hülfe dieser Theorie zu erklären.

Bezeichnet man mit ϑ die Temperatur des Punktes x, y, z in dem gleichmässig erwärmten und strömenden Medium, mit u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten, mit λ die Leitungsfähigkeit für Wärme, mit c und ϱ specifische Wärme und Dichtigkeit der Luft, so besteht zwischen den genannten Grössen die partielle Differentialgleichung [1]):

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} + \frac{\partial\vartheta}{\partial x}u + \frac{\partial\vartheta}{\partial y}v + \frac{\partial\vartheta}{\partial z}w = \frac{\lambda}{\varrho c}\left\{\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}\right\}.$$

Rühren die Strömungen nur von Ungleichheiten der Dichtigkeit infolge verschiedener Temperaturen her, so sind noch weitere Gleichungen für die Bewegung der Flüssigkeit anzuseten. Hier wird diese Bewegung durch eine äussere Ursache unverändert in Gang erhalten. Ueber die Natur derselben in der Nähe des Drahtes wollen wir die folgende, einfache Vorstellung zu Grunde legen.



Da die Drahtquerschnitte sehr klein sind, so wird es auf ihre Form nicht ankommen. An Stelle des Kreisquerschnittes nehmen wir ein Quadrat (vgl. Figur) $ABCD$ an.. An den Seiten AB und CD gehe der Luftstrom gleitend vorüber. Die mit dem Draht in Berührung kommenden Lufttheilchen erwärmen sich auf dem Wege von A bis B bez. von C bis D, geben gleichzeitig Wärme durch Leitung an benachbarte Schichten ab und werden fortdauernd durch neue Mengen ersetzt. In jeder Horizontalebene ist der Vorgang derselbe. Geben wir der z-Axe die Verticalrichtung, so ist daher:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = 0.$$

Ausserdem ist der Vorgang stationär, also:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} = 0.$$

Endlich kann man die Strömung bei unserer Annahme als gleichmässig und als parallel der y-Axe ansehen. Demnach ist:

$$u = 0,$$

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 11. p. 273. 1880.

und die Differentialgleichung nimmt die einfachere Form an:

$$\frac{v\varrho c}{\lambda}\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial y}=\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}.$$

Wir suchen eine einfache Lösung derselben, welche ausdrücken muss, dass in den Punkten A und C die Temperatur diejenige der umgebenden Luft ist, für welche $\vartheta=0$ gesetzt werden mag, während für die Punkte B und D die Luft eine höhere Temperatur angenommen hat, welche wir mit ϑ_1 bezeichnen wollen. Die Strecke, in welcher die Luft den Draht berührt, also: AB sei gleich a.

Setzt man:

$$\vartheta=e^{-\alpha x}.f(y).$$

so ist:

$$\frac{d^2f}{dy^2}-2\varkappa\frac{df}{dy}+\alpha^2f=0,$$

wo

$$2\varkappa=\frac{c\varrho v}{\lambda}$$

gesetzt wurde.

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$f(y)=Ae^{(\varkappa+\mu)y}+Be^{(\varkappa-\mu)y},$$

wenn:

$$\mu=\sqrt{\varkappa^2-\alpha^2}$$

ist. Die weiter gestellten Bedingungen:

$$\left.\begin{array}{l} y=0,\quad \vartheta=0,\\ y=a,\\ x=0, \end{array}\right\}\ \vartheta=\vartheta_1$$

lassen sich durch passende Werthe der Constanten A und B erfüllen. Es ist:

$$\vartheta=\frac{\vartheta_1 e^{-\alpha x}\left\{e^{(\varkappa+\mu)y}-e^{(\varkappa-\mu)y}\right\}}{e^{(\varkappa+\mu)a}-e^{(\varkappa-\mu)a}}.$$

Die ganze von dem Drahte abgegebene Wärmemenge erhält man durch die Formel:

$$Q=-2\lambda l\int_0^a\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\,dy,$$

wenn gleichzeitig:

$$x=0$$

gesetzt und die Länge des vertical ausgespannten Drahtes mit l bezeichnet wird.

Die Berechnung dieses Ausdruckes gibt:

$$Q = 2\alpha\lambda\vartheta_1 l \frac{\frac{e^{(\varkappa+\mu)a}-1}{\varkappa+\mu} - \frac{e^{(\varkappa-\mu)a}-1}{\varkappa-\mu}}{e^{(\varkappa+\mu)a} - e^{(\varkappa-\mu)a}},$$

oder:

$$Q = \frac{2\alpha\lambda\vartheta_1 l}{\varkappa^2-\mu^2} \frac{(\varkappa-\mu)e^{\mu a} - (\varkappa+\mu)e^{-\mu a} + 2\mu e^{-\varkappa a}}{e^{\mu a} - e^{-\mu a}}.$$

Von den hier auftretenden Constanten kann man

$$\varkappa = \frac{v \cdot \varrho \cdot c}{2\lambda}$$

ausrechnen.

Setzt man im C. G. S.-System für Luft von etwa 20°:

$$\varrho c = 0{,}000287,$$
$$\lambda = 0{,}00005,$$

und nimmt man eine Luftgeschwindigkeit von 100 cm an, so ist:

$$\varkappa = 287.$$

Nimmt man als Länge der Berührungsstrecke den Durchmesser des Drahtes, also für den zweiten Draht:

$$0{,}01 \text{ cm},$$

so ist:

$$\varkappa a = 2{,}87.$$

Die bei der Berechnung eingeführte Constante α ist jedenfalls von derselben Grössenordnung, aber kleiner als $\varkappa$ anzunehmen, sodass μ erheblich kleiner als $\varkappa$ und μa kleiner als 1 ist.

Unter diesen Voraussetzungen soll das letzte Glied des Zählers vernachlässigt werden. Die übrigen Exponentialfunctionen entwickeln wir in Reihen und begnügen uns mit den Gliedern erster Ordnung. Dann ist:

$$Q = \frac{2\alpha\lambda\vartheta_1 l(\varkappa a - 1)}{(\varkappa^2-\mu^2)a}.$$

Setzt man noch:

$$\varkappa^2 - \mu^2 = \alpha^2,$$

$$Q = \frac{2\lambda\vartheta_1 l}{\alpha a}(\varkappa a - 1).$$

Für grössere Geschwindigkeiten kann man noch 1 gegen $\varkappa a$ vernachlässigen. Man erhält dann, indem man den Werth für $2\varkappa$ einsetzt:

$$Q = \frac{\lambda\vartheta_1 l v \cdot \varrho c}{\alpha \cdot \lambda} = \frac{\vartheta_1 l v \cdot \varrho c}{\alpha}.$$

Hiernach wäre die durch die Luftströmung fortgeführte Wärme proportional:

a) der Länge des Drahtes,

b) der Geschwindigkeit des Luftstromes,

c) der Dichtigkeit und der specifischen Wärme,

d) der höchsten Temperatur, welche die Lufttheilchen bei Berührung mit dem Drahte annehmen.

Nehmen wir für letztere die Drahttemperatur selbst bez. den Ueberschuss derselben über die Lufttemperatur, so müsste der Quotient:

$$\frac{Q}{\vartheta_1}$$

constant sein.

Die beiden letzten Spalten der Tabelle 3 zeigen, dass diese Quotienten mit steigender Temperatur langsam zunehmen, während sie in der Tabelle 6 für die geringere Geschwindigkeit nahezu constant sind und für die grössere Geschwindigkeit erst bei höheren Temperaturen zunehmen.

Einiges Interesse bietet auch die Bildung der Quotienten

$$\frac{Q}{\vartheta_1 v l \varrho c} = \frac{1}{\alpha}$$

für die einzelnen Reihen.

Nehmen wir an, die Fortführung der Wärme vollzöge sich in der Weise, dass die in nächster Nähe bei dem Drahte vorüberfliessenden Lufttheilchen die Drahttemperatur annehmen. Dann wäre hierzu, um die beobachtete Abkühlung zu bewirken, eine gewisse Luftmenge nöthig. Dieselbe ist:

$$M = \frac{Q}{\vartheta_1 c}.$$

Das Volumen derselben (der Einfachheit halber für die Temperatur der Umgebung berechnet) wäre:

$$V = \frac{Q}{\vartheta_1 c \cdot \varrho}.$$

Da diese Luftmenge mit der Geschwindigkeit v an dem Drahte vorbeifliesst, so füllt die in der Zeiteinheit an demselben vorübergegangene Menge einen parallelepipedischen Raum aus, dessen Höhe der Drahtlänge l, dessen Tiefe der Geschwindigkeit v gleich ist, dessen Breite aber b sein mag. Dann ist also:

$$V = lvb, \qquad b = \frac{V}{l \cdot v} = \frac{Q}{\varrho \vartheta_1 c \cdot vl} = \frac{1}{\alpha}.$$

Berechnet man diese Breite aus den Tabellen 3 und 6, indem man für die Quotienten Q/ϑ_1 Mittelwerthe benutzt, so erhält man aus Tabelle 3, und zwar aus den Werthen $B-A$ mit Benutzung der Geschwindigkeit $v = 360$ cm:

$$b = 0{,}0030 \text{ cm}.$$

Ferner aus Tabelle 6 für die Reihe $B-A$ mit der Geschwindigkeit von 146 cm:

$$b = 0{,}0043,$$

und für die Reihe $C-A$ mit der Geschwindigkeit von 434 cm:

$$b = 0{,}0041.$$

Die beiden letzten Zahlen sind wenig voneinander verschieden, die erste nicht unerheblich kleiner, entsprechend dem geringeren Durchmesser des Drahtes. Man kann sich daher von der abkühlenden Wirkung der an warmen Flächen vorübergehenden Luftströme ungefähr die folgende Vorstellung bilden. Wenn ein gleichmässig andauernder, kalter Luftstrom an einem warmen dünnen Draht vorübergeht, so nimmt derselbe eine solche Wärmemenge mit, dass dieselbe im Stande ist eine Luftschicht von der Dicke $b/2$ auf die Temperatur des Drahtes zu erwärmen. Bei einem Drahte von 0,01 cm Durchmesser beträgt diese Schicht ungefähr 0,002 cm. Bei einem dünneren Drahte ist sie noch kleiner.

Es soll hiermit nicht behauptet werden, dass nur diese Schicht an der Erwärmung theil nimmt. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich der Einfluss derselben bis in tiefere Schichten erstreckt und dort die Temperaturerhöhung geringer ist. Jedenfalls ist aber der obige Zahlenwerth geeignet, eine Vorstellung von der abkühlenden Wirkung der an dem Draht vorbeiströmenden Luft zu geben. Berücksichtigt man andererseits, dass die benutzten Wärmemengen nicht die wahren, sondern jedenfalls etwas zu klein sind, so kann man in erster Annäherung auch die oben aus einfachen, theoretischen Betrachtungen abgeleiteten Sätze als durch die Versuche bestätigt ansehen.

Greifswald, 14. Juli 1895.

11. *Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe; von A. Pflüger.*

Einleitung.

1. Die anomale Dispersion, die von Hrn. Christiansen an einer Fuchsinlösung entdeckt und von Kundt bei einer grossen Zahl ähnlicher Körper, insbesondere solcher mit Oberflächenfarben nachgewiesen worden ist, ist nach Kundt durch folgendes empirisch gefundenes Gesetz charakterisirt: Zeigt ein Körper im durchgehenden Lichte starke Absorptionsstreifen, so nimmt der Brechungsindex stark zu, wenn man vom rothen Ende des Spectrums her einem Streifen sich nähert. Bei Annäherung vom violetten Ende her nimmt der Brechungsindex stark ab. Dabei werden die Strahlen grösserer Wellenlänge, die vom rothen Ende aus vor dem Absorptionsstreifen liegen, stärker abgelenkt als die Strahlen kürzerer Wellenlänge hinter dem Streifen.

Dies Gesetz ergiebt sich als nothwendige Folge sowohl aus der älteren elastischen Theorie, die von Sellmeier[1]) und Helmholtz[2]) zur Erklärung der anomalen Dispersion aufgestellt worden ist, als auch aus der von Helmholtz[3]) 1893 veröffentlichten electromagnetischen Dispersionstheorie. Beide Theorien gründen sich auf die Annahme, dass die Brechung und Dispersion wesentlich bedingt sei durch das Mitschwingen der Körpermolecüle. Dabei ist die Absorption als ein Energieverlust aufzufassen, der durch einen der Reibung ähnlichen Vorgang entsteht. Die electromagnetische Theorie lässt, wie Helmholtz[4]) bemerkt, die Annahme offen, „dass Brechungsverhältnisse kleiner als 1, also Geschwindigkeiten höher als im leeren Aether vorkommen können, wie das nach den Untersuchungen von Kundt bei einigen Metallen der Fall ist".

1) Sellmeier, Pogg. Ann. **143.** p. 272. 1871.
2) Helmholtz, Pogg. Ann. **154.** p. 282. 1875.
3) Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1893.
4) Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 399. 1893.

2. Besonders stark ausgeprägt und bequem zu beobachten ist die anomale Dispersion beim Fuchsin und Cyanin. Es haben daher diejenigen Forscher, die die Messungen Kundt's und Hrn. Christiansen's wiederholt und geprüft haben, diesen beiden Substanzen besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Insbesondere haben die Hrn. Ketteler[1]), Pulfrich[2]), Sieben[3]) die alkoholischen Lösungen dieser Farbstoffe vermittelst der Prismenmethode untersucht und die Beobachtungen Kundt's bestätigt gefunden.

Nun bieten diese Untersuchungen zunächst eine Schwierigkeit. Da das Absorptionsvermögen beider Substanzen gerade für die das Hauptinteresse bietende Strahlengattung ausserordentlich gross ist, löscht schon eine Lösung geringer Concentration die Strahlen im Absorptionsstreifen vollständig aus. Um daher den Verlauf der Curve des Brechungsindex auch innerhalb des Absorptionsstreifens beobachten zu können, muss die Intensität des einfallenden Lichtes sehr gross, die Concentration der Lösung sehr gering genommen werden. In der That ist es den genannten Forschern auch nur für sehr schwache Concentrationen gelungen, eine ununterbrochene Curve herzustellen. Durch Beobachtungen an concentrirten Lösungen konnten nur Curvenstrecken ausserhalb des Absorptionsstreifens festgelegt werden.

Mit dieser Schwierigkeit steht aber der principielle Fehler dieser Methode in engem Zusammenhang. Wenn auch der Körper seine Dispersionseigenschaften gewissermaassen in die Lösung hinübernehmen wird, so ist doch klar, dass, wie schon Kundt bemerkt, seine anomale Dispersion mit der normalen des Lösungsmittels sich irgendwie combiniren wird. Was man also beobachtet, ist nur der Brechungsindex einer *Lösung* von bestimmtem Procentgehalt. Nun ist es bisher nicht gelungen, den Einfluss des Lösungsmittels derart zu eliminiren, dass die Curve des Brechungsindex für den festen ungelösten Körper aus Beobachtungen an Lösungen sich bestimmen lässt. Es ist ferner nicht festgestellt, welche Veränderung die anomalen Eigenschaften des Körpers durch einen möglicherweise vor-

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 481. 1881; **15.** p. 337. 1882.
2) Pulfrich, Wied. Ann. **15.** p. 337. 1882.
3) Sieben, Wied. Ann. **8.** p. 137. 1879; **23.** p. 312. 1884.

handenen chemischen Process innerhalb der Lösung erleiden. Dabei ist anzunehmen und von Hrn. Sieben[1]) experimentell bestätigt worden, dass mit zunehmender Concentration die Anomalie wächst. Nach alledem lässt sich mit dieser Methode die Erscheinung weder in voller Reinheit noch in ganzer Stärke beobachten.

3. Es wird mithin die Substanz nur in festem Zustande ihre anomalen Eigenschaften völlig ungetrübt zeigen, und es ist daher von besonderem Interesse, Messungen am festen Körper anzustellen, und insbesondere zu untersuchen, ob und wie die Curve innerhalb des Absorptionsstreifens stetig verläuft, ferner, ob der Brechungsindex in einzelnen Fällen einen Werth kleiner als 1 annimmt, wie das bisher niemals beobachtet worden ist. Dabei schien von Interesse, auch Substanzen, die zwei oder mehrere ausgeprägte Absorptionsbanden besitzen, und die also zwei Curvenmaxima bez. minima ergeben müssen, zu berücksichtigen.

Solche Messungen sind durch Beobachtung der elliptischen Polarisation bei der Reflexion an Farbstoffschichten angestellt worden von den Hrn. E. Wiedemann[2]), Lundquist[3]), Merkel.[4]) Es wurde dabei das Brewster'sche Gesetz als richtig angenommen, welches aussagt, dass der Brechungsindex gleich der trigonometrischen Tangente des Haupteinfallswinkels sei. Wie schon Hr. Merkel anführt, wird diese Identität zwar nicht volle Geltung beanspruchen können, doch ist anzunehmen, dass die Hauptincidenz nahezu denselben Gang befolgt wie der Brechungsindex. Des weiteren hat Hr. Wernicke[5]) eine Methode benutzt, die auf der Absorption beruht. Freilich hat Hr. Voigt[6]) gezeigt, dass alle Folgerungen, welche Hr. Wernicke aus seinen Absorptionsbeobachtungen bei normaler und schiefer Incidenz zieht, hinfällig sind, doch werde ich der Vollständigkeit halber auch die Ergebnisse dieser Untersuchung später nebst den anderen anführen.

---

1) Sieben, Wied. Ann. **23.** p. 337. 1884.
2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **151.** p. 1. 1874.
3) Lundquist, Pogg. Ann. **152.** p. 565. 1874.
4) Merkel, Wied. Ann. **19.** p. 1. 1883.
5) Wernicke, Pogg. Ann. **155.** p. 87. 1875.
6) Voigt, Wied. Ann. **25.** p. 95. 1885.

4. Messungen an einem Prisma von festem Fuchsin hat nur Hr. Wernicke[1]) angestellt. Doch konnte diese Messung wegen der starken Absorption nur für Strahlen, die das Fuchsin gut durchlässt, nämlich für die Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *C*, *G* und *H* angestellt werden.

Unzweifelhaft ist nun die Methode, den Brechungsindex aus der prismatischen Ablenkung zu bestimmen, die einfachste und sicherste. Um diese Methode bei stark absorbirenden Substanzen anwenden zu können, ist es nöthig, Prismen dieser Substanzen von so geringer Dicke herzustellen, dass sie alle Strahlen des Spectrums hinreichend durchlassen.

Kundt[2]) hat in einigen grundlegenden Untersuchungen die Mittel angegeben. Metallprismen von sehr spitzem Winkel herzustellen, die eine Messung der Ablenkung nach einer einwandfreien Methode mit hinreichender Genauigkeit gestatten. Ich verweise bezüglich dieser Methode auf die citirten Abhandlungen. Weiter haben die Hrn. du Bois und Rubens[3]) und Shea[4]) mit Hülfe dieser Methode experimentell nachgewiesen, dass in den Metallen das Snellius'sche Gesetz keine Geltung besitzt, sondern dass die Grösse des Brechungsindex wesentlich vom Einfallswinkel abhängt, eine Frage, die weiter von Hrn. Lorentz[5]) theoretisch behandelt worden ist.

War aber die Methode auf so undurchsichtige Körper wie die Metalle anwendbar, so musste sie auch Aufschluss geben über die Brechungsverhältnisse des festen Fuchsins und verwandter Stoffe innerhalb des Absorptionsstreifens, da diese Farbstoffe hinsichtlich der Grösse der Absorption den Metallen immerhin nachstehen. Ich stellte mir darum zunächst die Aufgabe, die erwähnten Kundt'schen sehr dünnen Biprismen aus den genannten und ähnlichen Farbstoffen herzustellen.

Es ist mir dies nach einer verhältnissmässig einfachen Methode, die im wesentlichen schon Hr. Quincke[6]) zur Herstellung von keilförmigen Silberschichten benutzt hat, gelungen.

---

1) Wernicke, Pogg. Ann. **155**. p. 93. 1875.
2) Kundt, Wied. Ann. **34**. p. 469. 1888; **36**. p. 824. 1889.
3) du Bois u. Rubens, Wied. Ann. **25**. p. 95. 1885; **47**. p. 203. 1892.
4) Shea, Wied. Ann. **47**. p. 177. 1892.
5) Lorentz, Wied. Ann. **46**. p. 255. 1892.
6) Quincke, Pogg. Ann. **129**. p. 184. 1866.

An diesen Prismen habe ich dann Messungen des Brechungsindex innerhalb des gesammten sichtbaren Spectralgebietes angestellt und so für eine Anzahl stark absorbirender Substanzen die Curve des Brechungsindex bestimmt.

Herstellung der Prismen.

5. Aus Glasröhren von verschiedenem Durchmesser wurden Stücke (vgl. Fig. 1) geschnitten. Diese Stücke wurden, wie dieselbe Figur zeigt, auf Spiegelglasplatten gelegt. Dass die Platten vorher sorgfältig ausgesucht und mittels des Gauss'schen Oculars geprüft wurden, ist selbstverständlich. Nun wurden mit einem feinen Pinsel in den Zwischenraum zwischen Rohrstück und Platte einige Tropfen der alkoholischen Lösung des Farbstoffes gebracht. Die Lösung verbreitet sich sofort längs der Berührungslinie der beiden Glasstücke und bildet an jeder Seite dieser Linie je einen schmalen Flüssigkeits-

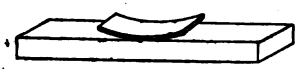


Fig. 1.

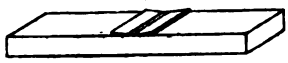


Fig. 2.

streifen, dessen Breite man durch Hinzufügung weiterer Tropfen beliebig reguliren kann. Nachdem der Alkohol verdunstet ist, hat sich der Farbstoff auf der Platte in Form zweier Keile, deren scharfe Kante nach innen liegt, abgesetzt. Fig. 2 zeigt dies in übertriebenem Maassstabe.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, dass Ausschnitte aus Röhren von etwa 3—5 cm Durchmesser am zweckmässigsten waren, und dass es vortheilhaft ist, Glasstücke und Flüssigkeit auf 50—60° zu erwärmen, damit der Alkohol schneller verdunste. Ob die Flächen der Keile eben und spiegelnd, nicht von Rillen durchzogen, durchlöchert etc. sind, hängt von so vielen Umständen ab, dass nur wenige allgemeine Regeln sich geben lassen. Das Hauptgewicht ist auf den richtigen Grad der Concentration zu legen, der durch Probiren gefunden werden muss. Je stärker die Concentration, um so grösser wird die Dicke des Prismas und der brechende Winkel. Dafür findet sich aber unter den Prismen, die aus stark concentrirten Lösungen niedergeschlagen sind, nur selten ein brauchbares, da die Flächen meist von zahlreichen parallelen

Rillen durchzogen sind. Schwach concentrirte Lösungen liefern sehr schöne ebene Flächen, aber zu geringen brechenden Winkel. Man muss daher durch Probiren, wie gesagt, einen Mittelweg zu finden suchen.

Von Wichtigkeit ist ferner, wie mir schon Hr. Wernicke rieth, dass der Alkohol möglichst wasserfrei sei. Ich habe nur solchen, der über Kalk destillirt war, und unter Chlorcalciumverschluss aufbewahrt wurde, benutzt. Auch die geeignete Temperatur der Glasstücke muss durch Versuche ausgemittelt werden, da die verschiedenen Farbstoffe mit Bezug darauf verschiedenes Verhalten zeigen.

6. Durchschnittlich erhielt ich unter 30 angefertigten Fuchsinprismen ein brauchbares. Bei anderen Farbstoffen ist der Procentsatz ein etwas anderer, mehr oder weniger vortheilhafter. Magdalaroth lieferte nur unter etwa 80 Prismen ein brauchbares.

Die Untersuchung in Bezug auf die Brauchbarkeit geschah wiederum vermittelst des Gauss'schen Oculars. Die Flächen mussten, wie bei den Kundt'schen Metallprismen, dem Kriterium genügen, dass sie ein feines Fadenkreuz noch gut spiegelten.

Es mag erwähnt werden, dass ich Glasplatten und Rohrstück auch in umgekehrter Stellung, wie Fig. 3 zeigt, aufgebaut habe. Der Erfolg war derselbe. Dagegen gelang es mir nicht, Prismen zu erhalten, wenn ich nach Kundt's Vorgang, der auf diese Weise seine Metallprismen electrolytisch niederschlug, einen Blechstreifen senkrecht über der Platte befestigte und in den Zwischenraum eine capillare Schicht der Lösung brachte.

Fig. 3.

Die Haltbarkeit der Prismen, die stets in Exsiccatoren aufbewahrt wurden, war völlig zufriedenstellend. Grosse Vorsicht muss beim Malachitgrün angewandt werden, das schnell Wasser anzieht, und darum sofort nach Fertigstellung untersucht werden muss. Die Prismenwinkel scheinen sich mit der Zeit nicht zu ändern. Wenigstens blieb bei mehreren Prismen, die nach etwa 5 Monaten von neuem untersucht wurden, der Winkel innerhalb der Fehlergrenzen unverändert.

Die Abblendung der Prismen geschah nach den von Kundt gegebenen Vorschriften. An jeder Seite des Biprismas war ein Fensterchen zum Zwecke der genauen Collimirung freigelassen. Als Blendmittel benutzte ich aber nicht schwarzen Lack, sondern aufgeklebte mattschwarze Papierschablonen.

Versuchsanordnung.

7. Es wurde das grosse Pistor-Martin'sche Spectrometer benutzt, mit dem die Hrn. Kundt, Rubens, du Bois und Shea die analogen Messungen an Metallprismen ausgeführt haben. Die Versuchsanordnung war genau dieselbe, die Kundt benutzt und beschrieben hat. Zur Messung des Prismenwinkels wurde das reflectirte Bild des Fadenkreuzes, zur Messung der Ablenkungen das Spaltbild zwischen die Parallelfäden des Oculars eingestellt. Die Einstellung geschah durch Drehen der Alhidadenschraube des Spectrometerfernrohrs. Ein Trommeltheil der Alhidadenschraube entsprach einer Drehung der Fernrohraxe um 4,2 sec.

Im ersten Stadium der Arbeit, beim Studium des Fuchsins, habe ich als als spectral genau definirtes Licht nur die Natriumflamme verwendet. Nach Anweisung des Hrn. Rubens erhielt ich eine sehr intensiv leuchtende, langgestreckte Lichtquelle, indem ich über einen schiefgestellten, mit kohlensaurem, phosphorsaurem und Chlor-Natrium gefüllten Platinnapf die Knallgasflamme hineinstreichen liess. Die Salze werden dabei durch die Hitze der Flamme in Dampfform verwandelt und so in die Flamme eingeführt. Die Lichtquelle für einzelne Versuche mit rothem und blauem Licht war ein Zirkonbrenner mit vorgestelltem rothen Glase bez. einer Kupferoxydammoniaklösung. Da das Fuchsin rothe und blaue Strahlen gut durchlässt, war diese Lichtquelle genügend. Auch die Intensität der beschriebenen Natriumflamme war für die dünneren Prismen ausreichend, da das Natriumlicht nahe an der Grenze des Absorptionsstreifens liegt.

Für den weitaus grösseren Theil der Untersuchungen aber habe ich spectral genau definirtes Licht benutzt. Da die Zirkonlampe für die dickeren Prismen nicht ausreichte, verschaffte ich mir eine Siemens'sche Contactlampe mit fixem Brennpunkt, die für gewöhnlich mit einem Strom von 17 Amp.

gespeist wurde. Dieselbe war horizontal gelegt, um den Querschnitt der weissglühenden Kohle dem verticalen Spalte parallel zu stellen und so die Lichtintensität nach Möglichkeit auszunutzen. Die Kohlen waren ausserdem schief gegeneinander verschoben, sodass die positive Kohle oval abbrannte. Das Bild der positiven Kohle ward durch eine Linse derart auf den Spalt des Lichtzerlegungsapparates geworfen, dass die Längsaxe des Ovals mit dem Spalt zusammenfiel. Die Lampe hat ganz vorzüglich functionirt. Die Lichtintensität reichte für die Mehrzahl meiner Prismen vollkommen aus.

Zur Zerlegung des Lichtes verwandte ich zuerst einen Spectralapparat mit gerader Durchsicht, den Hr. du Bois mir freundlichst zur Verfügung stellte. Ein schmaler, verschiebbarer Spalt an dem einen Ende des Prismensystems liess nur Licht von beliebig gewünschter Wellenlänge austreten. Das Bild dieses Spaltes wurde durch eine Linse auf den Spalt des Collimatorrohres geworfen.

Später habe ich durch ein Prisma, das auf dem Tische eines zweiten Spectrometers stand, auf die Verschlussplatte des Collimatorrohres ein Bild des gesammten Spectrums entworfen. Durch Verstellung des Fernrohrs des zweiten Spectrometers, dessen Ocular entfernt worden war, konnte jede beliebige Farbe mit dem Spalt des Collimators zur Deckung gebracht werden. Es versteht sich von selbst, dass beide Apparate durch Auswerthung der Scala auf eine Anzahl Spectralfarben genau geaicht wurden.

Für jede Lichtgattung wurde vor jeder Messungsreihe durch Beobachtung an den seitlichen unbelegten Fenstern nach Kundt's Vorschrift sorgfältig collimirt. Die Prismenwinkel sowie die Ablenkungen wurden als Mittel aus 40 Einstellungen erhalten.

Methode.

8. Die Methode ist von den oben genannten Herren so gründlich geprüft worden, dass ich auf die citirten Abhandlungen verweisen kann. Die Collimirungsmethode war um so mehr genügend, als die Winkel der untersuchten Prismen 40—130 Secunden betrugen, während die Winkel der Kundt'schen Metallprismen zwischen 15—25 Secunden variiren.

Ebensowenig wie bei diesen kann das Resultat infolge innerer Reflexion mit Fehlern behaftet sein. Denn die Prismen waren stets so dick, dass ein Lichtstrahl im Absorptionsstreifen nach zweimaliger Reflexion im Innern des Prismas, also nach dreimaligem Durchmessen der Prismenschicht völlig absorbirt sein musste. Die Strahlen, die der untersuchte Farbstoff verhältnissmässig gut durchliess, wurden vor dem Eintritt ins Prisma soweit geschwächt, dass auch bei diesen keine Störung eintreten konnte.

Die Genauigkeit ist ungefähr dieselbe wie bei den Metallprismen. Das Nähere ist aus dem mitgetheilten detaillirten Beobachtungsmaterial zu ersehen.

Es mag hier erwähnt werden, dass das Bild des Spaltes für Licht innerhalb des Absorptionsstreifens ein wenig verwaschen wurde. Dasselbe haben die Hrn. Kundt, Sieben und Ketteler für Fraunhofer'sche Linien innerhalb des Streifens beobachtet. Hr. Ketteler[1]) erklärt diese Erscheinung durch die ausserordentliche Steilheit der Dispersionscurve. Auf die Güte der Messungen im Vergleich zu den mit anderen Lichtgattungen angestellten hatte dies Verwaschenwerden des Spaltbildes keinen oder nur verschwindend kleinen Einfluss.

Resultate.

9. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen. α bedeutet den brechenden Winkel der Prismen, der in Bogensecunden ausgedrückt ist. Ich benutzte Licht von folgenden Wellenlängen:

Lithium α	671.10^{-6} mm
Natrium (D)	589.10^{-6} „
Thallium (Grün)	535.10^{-6} „
Wasserstoff β (F) . . .	486.10^{-6} „
Strontium (Blau)	461.10^{-6} „
Wasserstoff γ (G)	434.10^{-6} „
Wasserstoff δ (h)	410.10^{-6} „

Die Kaliumlinie liess sich nicht genügend lichtstark erzeugen. Statt dessen habe ich meistens das äusserste Roth benutzt, das noch zu Messungen brauchbar war. Eine graphische

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 496. 1881.

Darstellung der Dispersionscurve des zerstreuenden Prismas ergab für dies Roth die Wellenlänge 703.10^{-6} mm. Ebenso wurden andere in den Tabellen angegebene Wellenlängen bestimmt.

Beim Fuchsin gebe ich zum Vergleich die Resultate der Messungen der Hrn. E. Wiedemann, Lundquist, Wernicke und Merkel. Ebenso habe ich aus den Werthen, welche die Hrn. Glan[1]) und Schenck[2]) für den Haupteinfallswinkel bei der elliptischen Polarisation gefunden haben, den Brechungsexponenten berechnet, und zwar als trigonometrische Tangente des Haupteinfallswinkels, also unter der Voraussetzung, dass das Brewster'sche Gesetz gültig sei. Auch einzelne Zahlen für alkoholische Lösungen sind angegeben, wenngleich dieselben zum Vergleich nicht herangezogen werden dürfen.

Fuchsin.

10. Das benutzte Fuchsin (die chemische Zusammensetzung der von mir untersuchten Farbstoffe werde ich später mittheilen) zeigte, wie schon Hr. Wernicke[3]) gefunden hat, auch in sehr dünnen Schichten nur einen Absorptionsstreifen. Kundt hatte zwei Streifen bemerkt; der Unterschied rührt wohl daher, dass das von Kundt benutzte Fuchsin eine andere chemische Zusammensetzung hatte.

Die Absorption beginnt etwa bei der Wellenlänge 623.10^{-6} mm mit sehr scharfer Begrenzung und endet ungefähr in der Mitte zwischen der blauen Strontium- und der *G*-Linie. Die Begrenzung ist hier am blauen Ende verwaschen, sodass eine genaue Einstellung nicht möglich ist.

Tab. 1 zeigt die von Hrn Sieben für eine mit IX bezeichnete Lösung erhaltenen Brechungsindices. Die Lösung liess Thallium- und *F*-Licht nicht durch. Δ bezeichnet die die Differenz der Brechungsindices der Lösung gegen die des Lösungsmittels.

Die Tabellen 2, 3, 4 und 5 geben die früher gefundenen Werthe für festes Fuchsin wieder. Die Namen der Beobachter finden sich in der ersten Verticalreihe.

1) Glan, Wied. Ann. 7. p. 321. 1879.
2) Schenck, Wied. Ann. 15. p. 177. 1882.
3) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 212. 1876.

Tabelle 1.

Sieben. Alkoholische Fuchsinlösung. Wied. Ann. 8. p. 145. Nr. IX.

$\lambda =$ mm	K_α 760 . 10−6	K_γ 694 . 10−6	Li_α 670 . 10−6	C 656 . 10−6	D 589 . 10−6
$n =$	1,36001	1,36130	1,36185	1,36218	1,36469
$\Delta =$	53	54	63	66	137

$\lambda =$ mm	Sr_β 460 . 10−6	G 434 . 10−6	Rb 420 . 10−6	K_β 404 . 10−6
$n =$	1,36888	1,37077	1,37219	1,37383
$\Delta =$	− 24	− 26	− 37	+ 14

Tabelle 2.

Brechungsindices berechnet als trig. Tangenten der Haupteinfallswinkel.

Frauenhofer'sche Linie	B	$B\frac{1}{2}C$	C	D	E	$E\frac{1}{2}b$	F	$F\frac{1}{2}G$	G	J
E. Wiedemann			2,216	2,152		1,687	1,310	1,252	1,310	
Lundquist	1,87		1,92	2,14	1,69		1,84			1,31
Merkel		2,337		2,385		2,035	1,611	1,010		
Schenk			2,358	2,343	1,942		1,520	1.004	1,348	

Tabelle 3.

Brechungsindices berechnet als trig. Tangenten der Haupteinfallswinkel.

$\lambda =$ mm	ca. C 657 . 10−6	626 . 10−6	D 589 . 10−6	ca. E 530 . 10−6	E 526 . 10−6
Glan	2,543	3,012	2,587	2,326	2,295

$\lambda =$ mm	b_2 517 . 10−6	ca. $F\frac{1}{2}G$ 470 . 10−6	465 . 10−6
Glan	2,189	1,775	1,601

Tabelle 4.

Brechungsindices berechnet aus der Absorption.

$\lambda =$ mm	ca. D 581 . 10−6	571 . 10−6	ca. E 532 . 10−6	ca. F 483 . 10−6
Wernicke	2,326	2,372	1,875	1,530

$\lambda =$ mm	466 . 10−6	448 . 10−6	ca. G 438 . 10−6
Wernicke	1,288	1,224	1,295

Tabelle 5.

Wernicke. Brechungsindices eines Prismas von festem Fuchsin.

Frauenhofer'sche Linie	*A*	*B*	*C*	*G*	*H*
$n =$	1,73	1,81	1,90	1,31	1,54

Hr. Voigt[1]) hat auf die Beobachtungen der Hrn. E. Wiedemann und Merkel seine Theorie absorbirender isotroper Medien angewandt und andere Werthe des Brechungsindex erhalten, die in der Tab. 6 wiedergegeben sind.

Tabelle 6.

Brechungsindices, berechnet von Hrn. Voigt aus den Messungen der Hrn. E. Wiedemann und Merkel.

Frauenhofer'sche Linie	*C*	$C\frac{1}{2}D$	*D*	$E\frac{1}{2}b$	*F*	$F\frac{1}{2}G$
E. Wiedemann	2,216		2,00	1,37	1,11	1,19
Merkel		2,20	2,18	1,55	0,94	0,74

Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken.

Hr. E. Wiedemann (Tab. 2) findet die Werthe des Haupteinfallswinkels, also nach dem Brewster'schen Gesetz auch des Brechungsindex für *F* und *G* einander gleich. Die Indices nehmen von *C* nach *D* ab.

Hrn. Lundquist's Werthe beziehen sich ursprünglich auf die Brechung aus Kronglas in Fuchsin. Ich habe sie, unter Zugrundelegung eines Werthes des Brechungsindex von Luft in Kronglas gleich 1,52, wobei die Dispersion des Kronglases, die nur in der zweiten Decimale sich äussert, vernachlässigt wurde, umgerechnet. Hr. Lundquist constatirt ausdrücklich, dass das Maximum des Haupteinfallswinkels bei der Linie *D* liege.

Das Prisma von festem Fuchsin, das Hr. Wernicke benutzte, enthielt, wie dieser mir mitzutheilen die Güte hatte, noch Spuren von Alkohol, daher die in Tab. 5 gegebenen grossen Brechungsindices etwas zu klein, die kleinen etwas zu gross gegenüber denen des reinen festen Fuchsins sein müssen.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, dass die Werthe ganz erheblich differiren.

1) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 564. 1884.

11. Tab. 7 zeigt die von mir erhaltenen Werthe für Natriumlicht und einzelne Beobachtungen für roth und blau.

Tabelle 7.

Prisma	α	Roth	Na	Blau
5	141″		2,69	
5	141	2,38	2,66	1,09
3	105		2,56	
3	105		2,63	1,17
9	128		2,57	
4	105,5		2,69	
		Mittel	2,63	

Tab. 8 gibt die Resultate der Messungen mit spectral genau definirtem Licht. Dabei ist für Prisma 17 das Mittel aus vier, für Prisma 16 das Mittel aus drei Beobachtungsreihen genommen. Das Spaltbild war für Prisma 14 innerhalb des Absorptionsstreifens stärker verwaschen, als für die übrigen Prismen, und daher eine genaue Messung für Natrium- und Thalliumlicht nicht möglich.

Tabelle 8.

Prisma	α	703.10−6mm	Li_α	D	Tl	F	Sr	G	h	405.10−6mm
17	75,7″		2,33	2,63	1,94	1,04	0,81	1,04	1,22	1,40
16	64,8		2,34	2,58	1,88	1,00	0,81	1,05	1,16	1,35
14	40,5		2,34	×	×	1,00	0,85	0,97	1,12	
18	43,7	2,30		2,70	2,02	1,16	0,85	1,11		
Mittel =		2,30	2,34	2,64	1,95	1,05	0,83	1,04	1,17	1,38

Eine graphische Darstellung der Versuchsreihe, deren Ergebnisse von denen der früheren Beobachter erheblich abweichen, gibt Fig. 4. Als Abscissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Werthe der Brechungsindices aufgetragen. Die Breite des Absorptionsstreifens ist durch den dicken Strich parallel

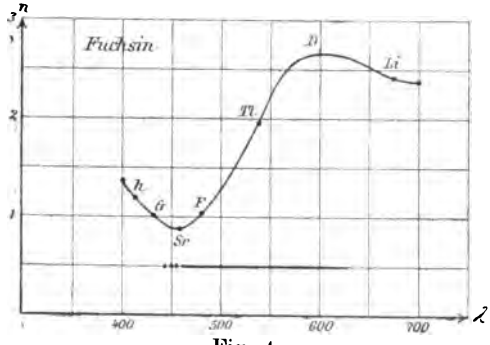


Fig. 4.

der Abscissenaxe angegeben. Das stark verwaschene Ende desselben ist durch die Punkte markirt.

Das interessanteste Resultat der Messung ist wohl die Thatsache, dass der Brechungsindex nahe dem Ende des Absorptionsstreifens kleiner als 1 ist, dass also die Lichtgeschwindigkeit für diese Strahlen grösser ist als im unbelasteten Aether. Es findet sich demnach die Helmholtz'sche Voraussage völlig bestätigt.

Die Curve steigt schnell vom Roth bis zur Linie *D* und erreicht hier ein Maximum. Dies wurde durch Messungen in der Nachbarschaft unzweideutig festgestellt. Hinter *D* fällt die Curve, erreicht den Werth 1 ungefähr bei der Linie *F*, und den niedrigsten Werth unter 1 etwa bei Sr, also am Ende des Absorptionsstreifens. Sie steigt nun wieder an und erhält dabei den Werth 1 wieder für *G*.

Innerhalb des Absorptionsgebietes geht also der Brechungsindex vom Roth zum Violett stetig und schnell absteigend von grösseren zu kleineren Werthen über.

Da die Absorption schon in der Mitte zwischen Li und Na beginnt, ist auffällig, dass der Index im Beginn des Streifens zunächst noch ein wenig, nämlich bis *D* wächst und dann erst sich vermindert.

Der Werth für Sr stimmt ungefähr mit dem von Hrn. Voigt aus Hrn. Merkel's Beobachtungen berechneten Werthe für $F\ ^1/_2\ G$ überein.

12. Es mag hier erwähnt werden, dass die Theorie eine Abhängigkeit des Brechungsindex vom Einfallswinkel ergiebt, eine Forderung, die durch die Messungen der Hrn. du Bois, Rubens und Shea für Metalle bestätigt worden ist. Wäre dies nicht der Fall, so müsste für einen Brechungsindex, der kleiner als 1 ist, bei einem bestimmten Winkel Totalreflexion eintreten.

Für Fuchsin müsste also das blaue Strontiumlicht schon bei einem Einfallswinkel von etwa 56° Totalreflexion erleiden. Um dies zu prüfen, überzog ich eine planparallele Glasplatte mit einer cohärenten Fuchsinschicht. Solche Schichten lassen sich sehr schön erzeugen, wenn man die erwärmte Fuchsinlösung in eine flache Schale giesst und die möglichst stark erhitzte Glasplatte mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung bringt und schnell, aber vorsichtig abhebt. Der

Alkohol verdunstet augenblicklich und auf der Platte bleibt eine vortrefflich spiegelnde Fuchsinschicht.

Die Platte wurde dann auf dem Spectrometertischchen vertical befestigt und derart abgeblendet, dass alles Licht aus dem Collimatorrohr zunächst die Glasplatte, dann die Fuchsinschicht durchsetzen musste. Bei einer Neigung von 87° war das Fuchsin für das blaue Strontiumlicht noch durchsichtig. Das Snellius'sche Gesetz ist also innerhalb des Absorptionsstreifens nicht gültig.

13. Hierher gehören auch die folgenden Versuche.

Die Oberflächenfarbe des Fuchsins gegen Luft ist ein metallisch glänzendes Goldgelb, mit einem Stich ins Grünliche. Dies gilt aber nur für verhältnissmässig dünne Schichten, die man auf Glas ausgebreitet hat. Ist die Schicht dick, so verstärkt sich der grüne Farbenton bedeutend. Offenbar hat dies

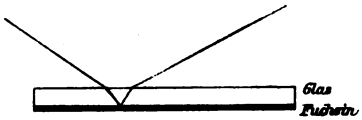


Fig. 5.

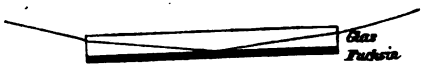


Fig. 6.

darin seinen Grund, dass bei dünneren Schichten zu der eigentlichen Oberflächenfarbe sich solche Strahlengattungen gesellen, die an der Grenzfläche Fuchsin — Glas reflectirt wurden und durch die dünne Schicht nach zweimaligem Durchmessen derselben nicht ausgelöscht sind. Dies sind hauptsächlich rothe und orangefarbene Strahlen, und dadurch erklärt sich vielleicht der vorwiegend goldgelbe Farbenton. Die Annahme wird noch durch die Bemerkung gestützt, dass die grüne Färbung zunimmt, wenn man den Einfallswinkel des von der Oberfläche dünner Schichten reflectirten Lichtes, und damit den Weg, den die Strahlen innerhalb der Schicht zurücklegen müssen, vergrössert.

Die Oberflächenfarbe gegen Glas ist gänzlich anders beschaffen. Man erblickt ein intensives grün, wenn man die Rückseite der Fuchsinschicht, also die am Glase anliegende Fläche, durch die Glasplatte hindurch betrachtet. In dieser Lage kann der Einfallswinkel der Strahlen auf die Rückseite der Schicht nie grösser werden als der Grenzwinkel des Glases (vgl. Fig. 5). Betrachtet man aber die Rückseite der

Schicht durch die Schmalseite der Platte, so sieht man das Fuchsin intensiv hellblau gefärbt. Offenbar werden die Strahlen, die durch die andere Schmalseite unter sehr grossem Einfallswinkel die Fuchsinschicht treffen (vgl. Fig. 6), total reflectirt. Dies sind die Strahlen, für die das Fuchsin einen kleineren Brechungsindex hat als das Glas. Da ihre Intensität bedeutender ist, als die der ursprünglichen grünen Oberflächenfarbe, die immer nur einen Bruchtheil der Intensität des einfallenden Lichtes besitzt, so überdecken sie dieselbe. Sie gehören ferner dem blauen Theil des Spectrums an, da für diesen der Brechungsindex, auch wenn er mit wachsendem Einfallswinkel sich ändert, doch wahrscheinlich kleiner bleibt als der Index des Glases.

Sehr schön lassen sich alle diese Erscheinungen an einem gleichseitigen Prisma betrachten, dessen eine Seite man mit einer Fuchsinschicht bedeckt hat. Diese Schicht muss so dick sein, dass die an der Grenzfläche Fuchsin—Luft reflectirten Strahlen nach zweimaligem Durchmessen der Schicht absorbirt sind, da sonst die Beobachtung gestört wird. Betrachtet man dann die Schicht durch eine der beiden freien Seitenflächen des Prismas, so sieht man wie mit wachsendem Einfallswinkel die grüne Oberflächenfarbe allmählich in das hellblau der totalreflectirten Strahlen übergeht.

14. Schon Hr. Glan hat gefunden, dass die Oberflächenfarbe mit der Zeit von goldgelb zu rothgelb sich ändert. Dies scheint hauptsächlich eine chemische Veränderung durch Einwirkung des Lichtes zu sein. Eine Schicht, die ich zu anderen Zwecken mit einer mattschwarzen Papierschablone, in der eine Oeffnung sich befand, überdeckt und frei hatte liegen lassen, zeigte nach Verlauf einiger Monate an der unbedeckten Stelle den rothgelben Farbenton, während die von der Schablone bedeckten Theile ihre Färbung kaum geändert hatten.

Cyanin.

15. Das Cyanin zeigt einen Absorptionsstreifen, der etwa bei der Wellenlänge 650.10^{-6} mm scharf beginnt und ungefähr bei $\lambda = 500.10^{-6}$ mm mit minder scharfer Begrenzung endigt. Bei dünneren Schichten unterscheidet man in der ersten Hälfte des Streifens zwei Maxima der Absorption, die bei grösserer Schichtendicke nicht mehr voneinander zu trennen sind.

Tab. 9 zeigt die Brechungsindices einer von Hrn. Ketteler gemessenen ziemlich concentrirten Lösung, die er Normallösung nennt. Sie liess die Strahlen zwischen der *C*- und *F*-Linie nicht durch. Der Werth $D\frac{1}{2}E$ ist von Hrn. Ketteler als Minimum der Curve berechnet und darum in Klammern gegeben.

Tabelle 9.

Ketteler. Alkoholische Cyaninlösung. Wied. Ann. 12. p. 507.

Linie	ca. *B*	ca. *C*	ca. $D\frac{1}{2}E$	ca. *F*	ca. *G*
n	1,37459	1,38122	(1,34801)	1,36449	1,37267

Tab. 10 enthält die von mir gefundenen Werthe.

Tabelle 10.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}$ mm	*Li*$_\alpha$	*D*	*Tl*	*F*	*Sr*	*G*
1	112,8″	1,93	2,00	1,69	1,13	1,40	1,49	1,55
2	66,2	1,90	2,02	1,68	1,26	1,45		1,59
3	126,4	2,11	2,23	1,73	1,22	1,49		1,69
	Mittel =	1,98	2,08	1,70	1,20	1,45	1,49	1,61

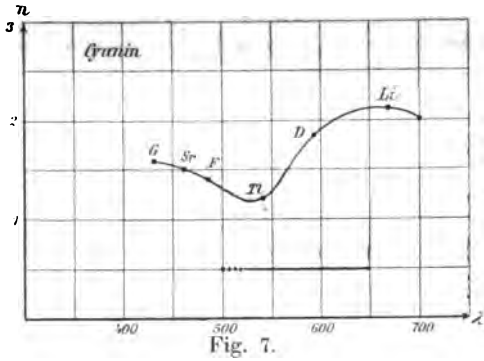


Fig. 7.

Eine graphische Darstellung der Versuchsreihe und des Absorptionsstreifens vgl. Fig. 7. Die Curve steigt bis zum Beginn der Absorption und erreicht ihr Maximum bei oder kurz hinter Li. Das Minimum des absteigenden Astes liegt ziemlich genau bei Tl. Der absteigende Ast entspricht dem Absorptionsstreifen.

Hofmann's Violett.

16. Der Absorptionsstreifen beginnt etwa bei

$$\lambda = 660.10^{-6}\text{ mm},$$

also nahezu bei der Linie *C* sehr scharf, und endet kurz hinter *F* mit verwaschener Begrenzung.

Tab. 11 gibt die Werthe des Brechungsindex.

Tabelle 11.

Prisma	α	$\lambda = 708.10^{-6}$ mm	Li_α	D	Tl	F	G
1	62,6″	2,60	2,51	2,22	1,33	0,83	1,35
2	89,9	2,53	2,55	2,18	1,20	0,88	1,28
Mittel =		**2,57**	**2,53**	**2,20**	**1,27**	**0,86**	**1,32**

Wir haben also hier einen zweiten Fall, dass der Index kleiner als 1 wird. Der absteigende Ast entspricht wiederum dem Absorptionsstreifen. Graphische Darstellung vgl. Fig. 8.

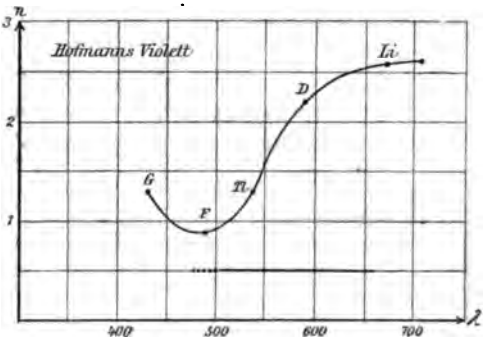


Fig. 8.

Magdalaroth.

17. Der Absorptionsstreifen beginnt scharf etwa bei

$\lambda = 597.10^{-6}$ mm

und endet mit verwaschener Begrenzung kurz vor *F*. Ferner ist das äusserste Violett etwa von *h* ab absorbirt. Die Grenze ist hier vollständig verwaschen.

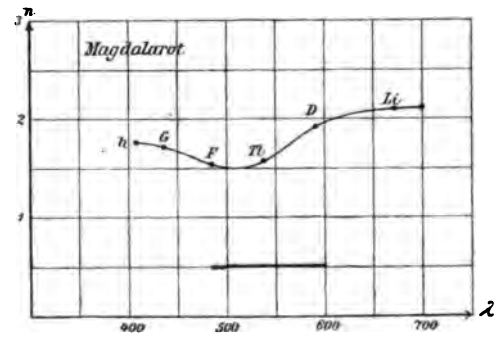


Fig. 9.

Es war sehr schwierig, ein einigermaassen gutes Prisma zu erhalten, da der Niederschlag meist nicht ganz cohärent war. Da das Prisma 1 im Verhältniss zu 2 schlecht war, habe ich bei Berechnung des Mittels das Prisma 2 mit dem dreifachen Gewicht in Anrechnung gebracht. Vgl. Tab. 12 und Fig. 9.

Tabelle 12.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}$ mm	Li_α	D	Tl	F	G	h
1	70,4″	2,06	2,01	1,87	1,45	1,49	1,74	1,74
2	72,9	2,06	2,06	1,91	1,60	1,55	1,71	1,76
Mittel =		**2,06**	**2,06**	**1,90**	**1,56**	**1,54**	**1,72**	**1,76**

Nothwendigerweise muss die Curve im äussersten Violett zum zweitenmale absteigen. Dies liess sich leider nicht beobachten, da die Messungen nur wenig hinter *h* ausgedehnt werden konnten. Doch zeigt sich, wie ersichtlich, die Curve im äussersten Violett nahezu parallel der Abscissenaxe. Das Absteigen findet also höchstwahrscheinlich im Ultraviolett statt.

Gemäss dem geringeren Absorptionsvermögen des Magdalaroths verläuft die Curve innerhalb des ersten Absorptionsstreifens nicht so stark abfallend wie bei den früher beobachteten Substanzen.

Malachitgrün.

18. Dieser Körper zeigt zwei stark ausgeprägte Absorptionsbanden. Die erste beginnt etwa bei $\lambda = 710.10^{-6}$ mm mit scharfer Begrenzung und endet unscharf bei Tl. Die zweite beginnt verwaschen kurz hinter Sr und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums.

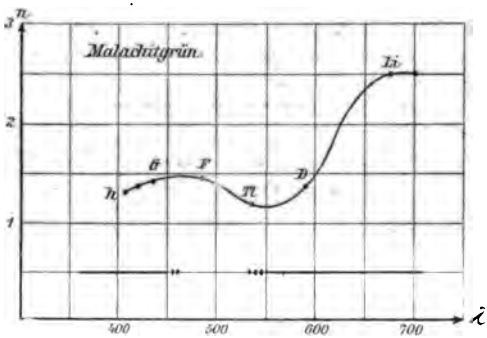


Fig. 10.

Die Curve des Brechungsindex muss also zwei absteigende Aeste haben, wie das in der That der Fall ist. Vgl. Tab. 13 und die graphische Darstellung Fig. 10.

Prisma 1, das ganz vorzüglich war, habe ich gegenüber dem mittelmässigen Prisma 2 dreimal in Anrechnung gebracht.

Tabelle 13.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}$mm	Li_α	D	Tl	F	G	$\lambda = 416.10^{-6}$mm	h
1	102,9″	2,52	2,50	1,32	1,18	1,45	1,38	1,37	1,28
2	123,9	2,41		1,35	1,09	1,46	1,40		
Mittel =		**2,49**	**2,50**	**1,33**	**1,16**	**1,45**	**1,38**	**1,37**	**1,28**

Mischung von Fuchsin und Malachitgrün.

19. Um einen Farbstoff mit möglichst breiten Absorptionsbanden zu erhalten, wählte ich diese Mischung so, dass die

Lösung mit dunkelblauer Farbe fast undurchsichtig wurde. Die Mischung im festen Zustande zeigte zwei breite Absorptionsstreifen. Der erste begann etwa bei $\lambda = 710.10^{-6}$ mm, sodass dasselbe äusserste Roth, wie beim unvermischten Malachitgrün, durchgelassen wurde, mit scharfer Begrenzung und endete unscharf kurz vor *F*. Der zweite begann unscharf kurz vor Sr und erstreckte sich über den Rest des Spectrums. Bei dünneren Schichten war die Erscheinung eine andere. Es zeigte sich eine schmale Bande genau bei der Linie *C*, dann folgte ein sehr verwaschener Streifen von Na bis Tl, und darauf ein zweiter, der kurz vor *G* begann und den Rest des Spectrums absorbirte.

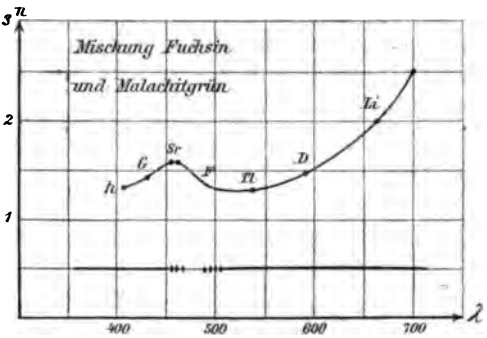


Fig. 11.

Die Curve des Brechungsindex entsprach vollständig dem Verhalten der dickeren Schicht, wie die Tab. 14 und die Fig. 11 zeigt.

Tabelle 14.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}$ mm	Li_α	*D*	*Tl*
1	58,38″	2,46	2,00	1,50	1,27

Prisma	*F*	$\lambda = 465.10^{-6}$ mm	*Sr*	*G*	*h*
1	1,36	1,61	1,57	1,37	1,31

20. Im vorstehenden habe ich für die fünf von mir untersuchten anomal dispergirenden festen Farbstoffe folgende Thatsachen experimentell erwiesen:

1. Innerhalb eines Absorptionsstreifens geht die Curve des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge von grösseren zu kleineren Werthen stetig über.

2. Zwei der untersuchten Farbstoffe zeigen nahe am Ende des Absorptionsstreifens Werthe des Brechungsindex, die kleiner als 1 sind. Bei allen ist der Variationsbereich des Index ein weit ausgedehnterer, als wir es bei gewöhnlichen durchsichtigen Substanzen zu beobachten gewohnt sind.

3. Das Snellius'sche Gesetz verliert innerhalb des Absorptionsstreifens seine Gültigkeit.

Es erübrigt nun noch, die quantitativen Beziehungen, die zwischen Absorption und anomaler Dispersion bestehen, zu bestimmen und die gewonnenen Resultate zur Prüfung der Helmholtz'schen Theorie zu verwerthen. Ich beabsichtige diese Frage zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu machen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Kundt, der mir die erste Anregung zu der Arbeit auf diesem Gebiete gab, werde ich stets ein dankbares Andenken bewahren. Ich verfehle ferner nicht, Hrn. Prof. Warburg, der die Hülfsmittel des physikalischen Instituts mir gütigst zur Verfügung stellte, sowie den Hrn. Privatdocenten Dr. Rubens und Dr. du Bois für die mir freundlichst gewährte Hülfe und Anregung, endlich Hrn. Dr. Wernicke für seine werthvollen Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut der Univ., Juli 1895.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1895. ANNALEN № 11.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 56.

1. *Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen, und über den Auer'schen Brenner;* von *Chas. E. St. John.*

(Hierzu Taf. III Fig. 1—3.)

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich unternommen, um die Ursache der hohen Leuchtkraft des Auer'schen Brenners festzustellen, eines Bunsen'schen Brenners, in welchem ein Leuchtkörper, der sogenannte Strumpf, zum Glühen erhitzt wird. Ueber die höchste Temperatur im Bunsen'schen Brenner lagen beim Beginn der Untersuchung nur Angaben von Rossetti[1]) und Rogers[2]) vor, nach welchen jene Temperatur sich auf etwa 1300° C. beläuft. Es schien nicht möglich, dass der auf diese Temperatur erhitzte Strumpf des Auerbrenners sein helles, an brechbaren Strahlen so reiches Licht vermöge der Temperatur allein nach Maassgabe des Kirchhoff'schen Gesetzes ausstrahlte, d. h. es schien, dass der Leuchtkörper nicht als rein thermactiner[3]), sondern theilweise als allactiner oder, nach E. Wiedemann's Ausdrucksweise, als luminescirender Körper leuchte.

Eine derartige Ansicht ist in der That von Hrn. Nichols[4]) ausgesprochen worden. Bei der Bildung des Magnesiumoxyds, Zirkonoxyds, sowie der im Auer'schen Brenner leuchtenden Körper wird nach seiner Ansicht eine gewisse Menge von Energie aufgespeichert, welche beim Erhitzen

1) F. Rossetti, Atti Instituto Veneto (5) **4.** p. 279. 1877.
2) Rogers, Amer. Journ. of science **43.** p. 301. 1892.
3) Warburg, Exp. Physik. p. 271.
4) E. L. Nichols, A Laboratory Manual of Physics. **2.** p. 338 u. 373.

wieder abgegeben wird und dabei die Strahlung vergrössert. Wenn diese Quelle von Energie erschöpft ist, nimmt die strahlende Substanz ihren normalen Zustand an, in welchem sie rein thermactin leuchtet.

Der Grund dieser Vermuthung ist wohl in einer Abhandlung[1]) von Nichols und Snow über die Strahlung des Zinkoxyds enthalten. Darin theilen sie mit, dass das glühende Zinkoxyd eine grosse Abnahme der Leuchtkraft bei constanter Temperatur zeige, und äussern die Meinung, dass das Zinkoxyd im ersten Augenblick des Erhitzens mehr Licht ausgiebt als Kohle oder irgend ein anderer inactiver Körper bei derselben Temperatur. Später hat Hr. Nichols dieselbe Eigenschaft dem Strumpf des Auer'schen Brenners zugeschrieben.

Diesem Gedankengang folgend untersuchte ich zunächst, ob der Strumpf des Auer'schen Brenners die Eigenschaft besitze, in ausgezeichnetem Maasse zu phosphoresciren, zu fluoresciren und unter der Wirkung der Kathodenstrahlen zu leuchten. Ueber diese Versuche, welche allerdings nur zu einem negativen Resultat geführt haben, ist im Folgenden unter I kurz berichtet.

Mittlerweile ergab sich durch Versuche von Hrn. Waggener im hiesigen Institut, dass die höchste Temperatur in der Bunsen'schen Flamme viel höher liegt, als den Angaben von Rossetti und Rogers entspricht, nämlich höher als die Platinschmelztemperatur, und gleichzeitig erschien in den Annalen eine Angabe von MacCrae[2]), nach welcher die Temperatur im heissesten Theil des Bunsen'schen Brenners 1725° wäre.

Nach diesen Ergebnissen lag kein Grund mehr vor, ein allactines Leuchten des Strumpfes anzunehmen. Die Untersuchung erhielt eine andere Richtung, und ich stellte mir die Aufgabe, das Emissionsvermögen der in dem Strumpf enthaltenen Stoffe zu studiren. Es wurde nämlich zu dieser Zeit das Patent für den Auer'schen Brenner veröffentlicht, aus welchem nach den Angaben von Auer v. Welsbach[3]) zu

1) E. L. Nichols u. B. W. Snow, Phil. Mag. (5) **33.** p. 19. 1892.
2) MacCrae, Wied. Ann. **55.** p. 97. 1895.
3) Auer v. Welsbach, Beibl. **19.** p. 423. 1895.

entnehmen ist, welche Stoffe der Strumpf enthält. Die betreffenden Patentansprüche sind: Glühkörper für Incandescenzgasbrenner, bestehend aus: α) für weisses Licht: a) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Magnesia, b) Lanthanoxyd und Magnesia, c) Lanthanoxyd und Yttriumoxyd, d) Yttriumoxyd und Magnesia, e) Zirkonoxyd, Lanthanoxyd und Yttriumoxyd, f) Zirkonoxyd und Lanthanoxyd, oder g) Zirkonoxyd und Yttriumoxyd.

β) Für gelbes Licht ein Zusatz von Neodidymzirkon; γ) für grünliches Licht ein Zusatz von Erbiumoxyd.

Ein Zusatzpatent gibt Thorerde als eine Zusatzsubstanz und als Glühkörper selbst.

Zunächst untersuchte ich die verschiedenen Oxyde in der Bunsen'schen Flamme, um zu sehen, ob sie Eigenthümlichkeiten zeigten entweder in der Zusammensetzung der Strahlen oder in der Aenderung der Strahlung mit der Zeit (Nr. II).

Um alsdann die relativen Strahlungsintensitäten zu messen, benutzte ich zunächst eine von Nichols und Snow im Fall des Zinkoxyds benutzte Methode. Dieselben belegten mit dem zu untersuchenden Stoff die eine Seite eines Platinbleches, welches sie durch einen electrischen Strom zum Glühen brachten, die Temperatur des Platins wurde durch dessen Ausdehnung bestimmt, das von dem Oxyd ausgehende Licht wurde gemessen und mit dem von dem Platin ausgestrahlten verglichen.

Versuche nach dieser Methode ergaben nun unwahrscheinlich kleine Werthe des fraglichen Emissionsvermögens, besonders im Fall des Magnesium- und Zirkonoxyds, und die Discussion der Versuchsergebnisse führte zu dem Schluss, dass diese Methode, obwohl sie im Fall des Zinkoxyds verhältnissmässig gute Resultate gibt, im allgemeinen nicht brauchbar ist. Der Grund dafür ist der, dass die Temperatur der strahlenden Oberfläche für schlecht wärmeleitende Körper wie Magnesiumoxyd u. a. viel tiefer ist als die Temperatur des glühenden Platins (Nr. III).

Infolgedessen ging ich zu einer anderen Methode über, ich brachte nämlich das zur Hälfte mit dem Oxyd belegte, zur Hälfte blanke Platin in einen Ofen, in welchem ich eine Temperatur von 1100—1200° C. hervorbringen konnte. Es zeigte sich, dass diese zweite Methode, in richtiger Weise an-

gewandt, zu ganz anderen Resultaten führte. Es ergab sich zum Beispiel nach dieser Methode, dass das Magnesiumoxyd mindestens 3,8 mal so viel Licht ausgiebt als Platin bei derselben Temperatur, während nach der ersten Methode die sichtbare Strahlung des Magnesiumoxyds nur 1,26 mal so gross zu sein schien als die des Platins (Nr. IV).

Auf Grund dieser Ergebnisse bin ich zu einer Anschauung über die Wirkung des Auer'schen Brenners gelangt, welche am Schluss der Arbeit mitgetheilt ist und welche der Hauptsache nach darauf hinauskommt, dass der Strumpf als rein thermactiner Körper leuchtet.

I.

A. Phosphorescenz.

Die Phosphorescenz des Auer'schen Glühkörpers wurde mit einem Lenard'schen[1]) Funkenphosphoroskop untersucht. Bei diesem lässt man die durch eine Leydener Flasche condensirten Funken eines grossen Inductoriums zwischen den Zinkelectroden eines Funkenmikrometers überspringen. Ein Stück steifen schwarzen Papiers an dem Wagner'schen Hammerunterbrecher passend befestigt, vibrirt zwischen dem Auge und der Funkenstrecke, sodass man die Funkenstrecke möglichst bald sieht, nachdem der Funke erloschen ist. Der zu untersuchende Gegenstand wird vom Auge aus gesehen dicht hinter der Funkenstrecke aufgestellt. Wenn man Nebenlicht ausschliesst, am einfachsten, indem man zwischen Auge und Papier ein Beobachtungsrohr einschiebt, so scheint das Feld zwischen den Electroden, so lange hinter denselben kein phosphorescirender Körper sich befindet, vollkommen schwarz, obwohl kräftige Funken übergehen; wird nun der phosphorescirende Körper an seinen Platz gebracht, so sieht man den Körper in dem ihm eigenthümlichen Phosphorescenzlicht. So phosphorescirt in meinem Apparat Uranglas hellgrün, Zucker violettblau, Kreide hell röthlich, Marmor gelbgrün, Glas bläulich und Zirkonoxyd schwach bläulich.

Dagegen zeigte der Auer'sche Strumpf, so untersucht, nur ein ausserordentlich schwaches, fast unmerkliches Licht,

1) Ph. Lenard, Wied. Ann. **46**. p. 637. 1892.

nicht mehr als ein Stück weisses Papier unter denselben Umständen. Um zu prüfen, ob der Strumpf vielleicht bei hohen Temperaturen phosphorescire, wurde der Brenner angezündet, und ohne Cylinder dicht hinter der Funkenstrecke aufgestellt. Während der Unterbrecher im Gang war, stellte man ein Spectrophotometer auf das Licht ein, und dann schloss man den Strom, während man fortwährend das Licht beobachtete. Beobachtungen wurden im Roth, Grün, Blau und Violett ausgeführt, aber man konnte keinen Zuwachs in der Lichtintensität bemerken, obwohl eine Zunahme von einigen Procenten der Beobachtung nicht hätte entgehen können.

B. Versuch mit Kathodenstrahlen.

Der Brennerstoff war in ein mit Aluminiumelectroden versehenes Glasgefäss der von Crookes gebrauchten Form eingeführt, durch welches man, nachdem die Luft möglichst ausgepumpt worden war, den Strom eines grossen Inductoriums leitete. Unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen zeigte der Stoff nur ein schwaches bläuliches Licht.

C. Fluorescenz.

Die Fluorescenz wurde nach der Methode von Hagenbach[1]) untersucht. Man erzeugte monochromatisches Licht, indem man von einem mit electrischem Bogenlicht beleuchteten verticalen Spalt durch Quarzlinse und Quarzprisma ein scharfes Spectrum auf einem Schirm entwarf, in welchem ein zweiter Spalt sich befand; durch Drehen des Prismas konnte man irgend eine beliebige Farbe auf den zweiten Spalt bringen. Hinter dem Spalt befand sich auch eine Quarzlinse, welche ein deutliches Spaltbild auf die zu untersuchende Substanz warf. Eine Glasplatte war oben mit Magnesiumoxyd, unten mit dem Brennerstoff belegt, sodass die Belegungen in einer horizontalen Linie aneinander angrenzten. Das Spaltbild fiel auf die belegte Platte senkrecht zu der Grenzlinie und wurde durch ein zweites Prisma beobachtet.

---

1) Ed. Hagenbach, Pogg. Ann. **141.** p. 245. 1870.

Wenn eine Substanz Fluorescenz zeigt, muss der auf die Substanz fallende Theil des Bildes im Vergleich mit dem auf das Magnesiumoxyd fallenden Theil nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben erscheinen. Eine Untersuchung des Brennerstoffes mit gelbem, grünem, blauem und violettem Licht zeigte immer das schmale scharfe Spaltbild als eine nicht gebrochene gerade Linie, während ein Uranglas unter ähnlichen Bedingungen eine gebrochene Linie zeigte, deren von dem Uranglas herrührender Theil nach dem Roth verschoben war.

II.

Das Verhalten der Brennerstoffoxyde in der Bunsen'schen Flamme.

Das Oxyd wurde mit Wasser befeuchtet und in eine Platinöse gedrückt, das so erhaltene Oxydscheibchen leuchtete in der Bunsen'schen Flamme sehr hell. Mit einer Linse entwarf man ein scharfes Bild des Scheibchens auf den Spectrophotometerspalt, so aber, dass das Bild des Platindrahtes nicht auf den Spalt fiel. Das Licht wurde dann Wellenlänge für Wellenlänge mit dem Licht einer Triplexlampe verglichen. Die Ergebnisse sind durch die Curven Fig. 1 dargestellt.

Das Erbiumoxyd lieferte ein continuirliches Spectrum mit zwei Maximis, von denen das eine im Grün, das andere im Violett lag. Das Maximum im Grün entspricht den zwei hellen Linien in dem von Bahr und Bunsen beobachteten Spectrum einer in der Bunsen'schen Flamme glühenden Perle von Sal microcosmicum, welche Erbinerde gelöst enthält. Diese Linien liegen so nahe aneinander, dass sie bei der benutzten Spaltbreite des Spectrophotometers nicht zu trennen waren.

Beim Didymoxyd war das Licht sehr stark im Rothgelb, ebenso stark wie im Roth, und dies entspricht den breiten Absorptionsstreifen neben der Na-Linie. Das Yttriumoxyd lieferte eine Curve, die der Curve von Erbiumoxyd sehr ähnlich war, nämlich zwei Maxima, im Grün und im Violett, zeigte. Wahrscheinlich enthielt das angewandte Yttriumoxyd etwas Erbiumoxyd; wurde nämlich das Yttriumoxyd in einer Perle von Sal microcosmicum gelöst, so traten die Erbiumlinien sehr hell und deutlich hervor.

Das Lanthanoxyd zeigte ein Maximum im Rothgelb, aber das benutzte Lanthanoxyd enthielt Didymoxyd, denn die Didymlinien traten deutlich hervor, wenn man das benutzte Lanthanoxyd in einer Perle aufgelöst untersuchte.

Um zu prüfen, ob die Intensität des von diesen glühenden Oxyden ausgehenden Lichtes mit der Dauer des Glühens abnehme, wurde das Spectrophotometer auf eine Farbe eingestellt, das Oxydscheibchen in die Flamme gebracht und die Lichtintensität gemessen. Es zeigte sich, dass in zwei Stunden fortgesetzten Glühens keine Abnahme in der Lichtintensität festzustellen war.

III.

Untersuchung auf einem electrisch geglühten Platinblech.

Ein Platinblech 60 mm lang, 7,5 mm breit und 0,01 mm dick wurde zwischen zwei Klemmen gespannt und mit einer Feder versehen, um eine Aenderung der Spannung durch die Wärmeausdehnung zu verhüten. Zur Minderung der Luftströme wurde das Platinblech in einem Kästchen eingeschlossen. Die nebenstehende Skizze stellt einen horizontalen Durchschnitt durch die Anordnung dar. In den Seiten bei *a* und *b*, dem Mittelpunkte des Platinbleches gegenüber, befanden sich zwei Löcher 30 mm lang, 5 mm breit. Der Apparat wurde auf einem kleinen Drehtisch so aufgestellt, dass die Drehungsaxe durch den Mittelpunkt des Platinbleches hindurchging und die Axe des Collimatorrohres *S* senkrecht traf. Man konnte so nach Belieben das Licht von der einen oder der anderen Seite in das Spectrophotometer *S* fallen lassen. War das Platin auf beiden Seiten unbelegt, so ergaben sich die Intensitäten von beiden Seiten ganz gleich.

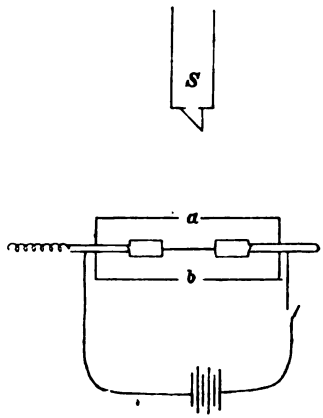


Fig. 1.

Eine Triplexlampe lieferte das Vergleichslicht, und als Spectrophotometer wurde das neue Glan'sche Instrument

gebraucht. In einem Punkte habe ich die Gebrauchsweise des Photometers etwas geändert. Um die zwei Spectren für jede Farbe aneinander angrenzen zu lassen, ist es nöthig, den Spalt im Rohr einwärts und auswärts zu verschieben. Dieses Verfahren fordert ein absolut gleichmässiges Feld der Vergleichungslampe, welches etwas schwer herzustellen war, weiter musste ich in einigen Versuchsreihen ein Bild der glühenden Substanz auf dem Spalt entwerfen, und unter diesen Umständen muss der Spalt stehen bleiben. Ich verfuhr so, dass die zwei Spectren im Grün aneinander grenzten, infolgedessen sah man nach dem Roth hin eine schwarze Linie, und nach dem Violett hin eine helle Linie zwischen den zwei Spectren. Ich konnte bei diesem Verfahren hinreichend genau einstellen.

Um das Blech mit einer Oxydschicht zu belegen, wurde das mit Wasser angerührte, fein pulverisirte Oxyd mit einem Pinsel auf das Platinblech gebracht, welches so mit Schichten von verschiedenen Dicken überzogen werden konnte.

Sollen die mit dieser Methode gewonnenen Resultate brauchbar sein, so muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Temperatur des Platins und der strahlenden Schicht dieselbe sei. Die folgenden Versuche zeigen, dass diese Vermuthung keineswegs erfüllt ist.

Für eine bestimmte Wellenlänge $\lambda = 0{,}540\ \mu$ wurde das Licht in jedem Fall bei constantem Strom gemessen; zunächst mit reinen Platinoberflächen, dann, wenn eine Seite des Bleches einmal, zweimal etc. mit dem betreffenden Oxyd gestrichen war.

Die obere Reihe in der nachstehenden Tab. I, welche sich auf Zirkonoxyd bezieht, zeigt die Helligkeit des Platins auf der nicht gestrichenen Seite, indem die Helligkeit gleich 1 gesetzt ist für den Fall, dass keine Oxydschicht auf dem Platin sich befindet. Die untere Reihe gibt jedesmal das Verhältniss der Helligkeit der Oxydschicht zu der Helligkeit des Platins, und zwar für den Fall, dass eine, zwei, drei, vier Schichten des Zirkonoxyds auf das Blech gebracht waren.

Tabelle I.

Zahl der Anstriche	1	2	3	4	5
Platin	1,000	0,295	0,279	0,222	0,201
Zirkonoxyd	—	1,81	1,79	1,37	1,15

Es zeigt sich:

1. dass die Oxydschicht die Strahlung und mithin die Temperatur des Platins stark herabsetzt;

2. dass mit zunehmender Dicke der Platinschicht sowohl die Helligkeit des Platins, als auch die absolute und relative Helligkeit der Oxydschicht abnimmt, nämlich von 0,534 bis 0,231 bez. 1,81 bis 1,15.

Mit zunehmender Dicke der Oxydschicht sinkt also die Temperatur des Platins, während die Stromstärke constant gehalten wird. Daraus ist zu schliessen, dass mit zunehmender Dicke der Oxydschicht der durch sie herbeigeführte Wärmeverlust wächst. Hiermit ist nur scheinbar im Widerspruch, dass mit zunehmender Dicke der Oxydschicht deren Helligkeit, d. h. deren Strahlung im sichtbaren Gebiet abnimmt. In der That zeigte die Gesammtstrahlung, durch die Thermosäule gemessen, ein ganz anderes Verhalten. In der folgenden Tabelle sind für 0, 1, 2, 3 maligen Anstrich die Galvanometerausschläge verzeichnet je nachdem die ungestrichene Seite (Platin) oder die gestrichene Seite (Zirkonoxyd) gegen die Säule strahlte.

Tabelle II.

Zahl d. Anstriche	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Platin	220	—	173	171	168	173	178	179	196
Zirkonoxyd		—	328	342	348	345	343	341	312

Die Tabelle zeigt, dass bis zum 4. Anstriche gleichzeitig die Gesammtstrahlung des Oxyds wächst (was gewissen bekannten Versuchen Melloni's entspricht) und entsprechend die Platintemperatur abnimmt; dass aber, wenn die Schicht noch dicker wird, die Platintemperatur wieder zunimmt, die Gesammtstrahlung des Oxyds entsprechend abnimmt. Das letztere Resultat zeigt deutlich, dass die Temperatur der freien Zirkonoxydoberfläche tiefer liegt, als die Temperatur des Platins. Ob der Wärmeverlust durch Leitung und Convection von der Schichtendicke abhängt, habe ich nicht untersucht.

Ich habe auch Versuche mit einigen anderen Oxyden angestellt, mich aber hier auf die Prüfung der sichtbaren Strahlung beschränkt. Die folgende Tab. III, welche wie Tab. I eingerichtet ist, gibt die photometrischen Ergebnisse für Lanthanoxyd wieder.

Tabelle III.

Zahl der Anstriche	1	2	3	4	5	6	7
Platin	1,00	0,402	0,329	0,329	0,327	0,316	0,338
Lanthanoxyd		1,84	1,90	1,87	1,85	1,77	1,60

Mit zunehmender Schichtendicke ändert sich hier die relative Helligkeit des Lanthanoxyds bez. des Platins nur wenig. Dies spricht dafür, dass die Lanthanoxydschicht die Wärme besser leitete, als die Zirkonoxydschicht und dass aus diesem Grunde die Temperatur der freien Oberfläche der Lanthanoxydschicht nur verhältnissmässig wenig hinter der Platintemperatur zurückbleibt. Vgl. Nr. IV.

Endlich wurde der Versuch mit Magnesiumoxyd ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Belegung des Platins durch Rauchbeschläge bewirkt wurde. Die erste Oxydschicht war so dünn, dass sie wie ein bläulicher Hauch aussah. Sobald die Schicht weiss war und das Platin vollkommen verdeckte, fiel die relative Helligkeit, wie die Tabelle zeigt, weit unter die des Platins. Die Wärmeleitung der Magnesiumoxydschicht ist hiernach noch bedeutend geringer, als die der Zirkonoxydschicht. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen.

Tabelle IV.

Zahl d. Anstriche	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Platin	1,00	0,944	0,731	0,728	0,719	0,711	0,608	0,590	0,609
Magnesiumoxyd		1,10	1,19	1,26	1,23	0,95	0,815	0,67	0,434

Aus den mitgetheilten Ergebnissen geht hervor, dass die Methode mit dem electrisch geglühten Platinblech gänzlich unbrauchbar ist, um das Emissionsvermögen der untersuchten Stoffe relativ zum Emissionsvermögen des Platins bei derselben Temperatur zu bestimmen, und zwar erscheint das Emissionsvermögen eines Stoffes um so mehr zu klein, je schlechter der Stoff die Wärme leitet. Es kommt so nicht einmal, wie aus Nr. IV hrrvorgeht, die Reihenfolge, in welcher die Stoffe bezüglich des Emissionsvermögens sich ordnen, richtig heraus.

Um diesen Punkt durch Vergleichung mit den maassgebenden Resultaten der Nr. IV deutlich ins Licht zu setzen, habe ich die Ergebnisse einiger Versuche mit dem electrisch

geglühten Platinblech in der Fig. 2 Taf. III graphisch dargestellt. Bei sämmtlichen durch die Curven wiedergegebenen Messungen behielten die Triplexlampe, der Platinglühapparat und das Spectrophotometer eine unveränderte Lage gegeneinander. Alle Messungen wurden ferner bei derselben Temperatur des Platins angestellt. Es wurde nämlich die Stärke des durch das Platinblech geschickten Stromes jedesmal so regulirt, dass das Verhältniss der bezüglich der Triplexlampe genommenen Intensität des vom Platin ausgestrahlten rothen Lichts von der Wellenlänge 0,643 μ zu der Intensität des blauen Lichts von der Wellenlänge 0,445 μ gleich 2,56 war. Alsdann wurde zunächst für unbelegtes Platin das ausgestrahlte Licht Wellenlänge für Wellenlänge mit dem Licht der Triplexlampe verglichen, und die Ordinaten der Curven bedeuten die Lichtintensität relativ zur Lichtintensität der Triplexlampe; selbstverständlich hängen die gefundenen Verhältnisse nicht nur von der Triplexlampe, sondern auch von deren Stellung und anderen Umständen ab. — Endlich wurde bei dem belegten Platinblech das von der Oxydseite ausgestrahlte Licht durch Vermittlung der Triplexlampe mit dem von der Platinseite ausgestrahlten verglichen; natürlich mussten in den verschiedenen Fällen, um jedesmal dieselbe Platintemperatur herzustellen, verschiedene Stromstärken benutzt werden; die angewandten Stromstärken lagen zwischen 14 und 16 A. Die Dicken der Oxydschichten wurden auf Grund der früheren Ergebnisse so gewählt, dass die Helligkeit der Oxydschicht möglichst gross war.

IV.

Die Untersuchung mit dem Ofen.

Bei den folgenden Versuchen befanden sich die beiden Körper, deren Strahlung bei derselben Temperatur verglichen werden sollte, in einem Ofen, in dessen Heizraume die Temperatur, nach dem Pyrometer von Holborn und Wien gemessen, auf 1100°—1200° gebracht werden konnte. Der Ofen wurde mir von Hrn. Heinecke, dem Director der Kgl. Porzellanmanufactur zu Charlottenburg freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

Fig. 2 zeigt einen horizontalen Schnitt durch den Heizraum des Ofens, p und o sind zwei 20 mm lange, 6 mm breite Platinstreifen, welche bei einigen Versuchen an einem Chamottewürfel befestigt waren, bei anderen an einem Rähmchen aus Eisendraht neben einander herabhingen, p ist blank, c ist mit Oxyd belegt. Durch eine eiserne Gabel, welche in das Loch L an der Vorderseite des Ofens eingeführt wurde, konnte das Rähmchen mit dem Platinblech in die jedesmal gewünschte Stellung gebracht werden. Wurden die Platinbleche zunächst gerade vor dem Loch und mit ihren Oberflächen senkrecht zu den Wänden AD und BC des Heizraumes aufgestellt, wie in der Figur, so erschien das belegte Blech o entsprechend seinem höheren Emissionsvermögen viel heller als das blanke. Wenn aber jetzt den Blechen eine schiefe Stellung gegeben wurde, so etwa, dass Lichtstrahlen, welche von der glühenden

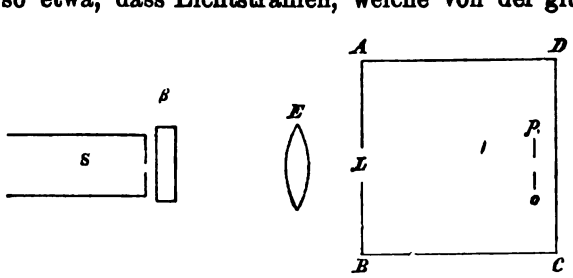


Fig. 2.

Wand BC ausgesandt wurden, nachdem sie vom Platinblech regelmässig reflectirt worden waren, das durch L sehende Auge trafen, dann erschienen das belegte und blanke Platinblech so nahe gleich hell, dass sie kaum von einander unterschieden werden konnten.

Hieraus geht hervor, dass die Summe des ausgesandten und des reflectirten Lichts für die beiden Bleche gleich ist, oder dass das blanke Blech um so viel mehr Licht reflectirt, als das belegte, als es weniger aussendet, als dieses. Es ist das in Uebereinstimmung mit einem von Kirchhoff[1]) ausgesprochenen Satz, nach welchem in einem geschlossenen von gleich temperirten Körpern begrenzten Raum ein von irgend einem Flächenstück in irgend einer Richtung ausgehendes

1) G. Kirchhoff, Ges. Abh. p. 597.

Strahlenbündel, welches aus emittirten und reflectirten Strahlen zusammengesetzt ist, dieselbe Beschaffenheit zeigt, welche es hätte, wenn das Strahlbündel von einem schwarzen Körper ausginge.

Ich habe in dem zuletzt beschriebenen Fall auch durch Messungen geprüft, bis zu welchem Grade die bez. von p und o ausgehenden Strahlen die gleiche Intensität besitzen.

Dabei entwarf eine achromatische Linse E ein deutliches scharf begrenztes Bild der Platinbleche auf die Vorderseite des Spectrophotometers S, sodass die Grenzlinie der zwei Bilder auf den Spalt fiel. Die Strahlen, welche zu den Bildern führten, gingen, ehe sie den Spalt trafen, durch eine auf einem Theilkreis e befestigte planparallele Glasplatte β, durch deren Drehung man nach Belieben eines von den beiden Bildern auf den Spalt fallen lassen konnte.

Die beschriebene Einstellung der Bilder musste man sofort ausführen, wenn die Bleche in den heissen Ofen eingeführt und noch kalt waren, da sie später, wenn sie die Ofentemperatur angenommen hatten, nicht mehr von der Umgebung und von einander unterschieden werden konnten. Messungen wurden für sechs Wellenlängen ausgeführt, das eine der Platinbleche wurde immer mit Magnesiumoxyd belegt, und das andere entweder blank gehalten oder mit einer anderen zu untersuchenden Substanz belegt, sodass Magnesiumoxyd immer den Vergleichskörper bildete. Die folgende Tabelle gibt die relative Helligkeit der verschiedenen Substanzen für die sechs untersuchten Wellenlängen.

Tabelle V.

Ofentemperatur = 1140°.

λ	Magnesiumoxyd	Platin	Didymoxyd	Zirkonoxyd	Lanthanoxyd	Erbiumoxyd	Eisenoxyd	Zinkoxyd
0,643	1,00	1,027	0,995	0,977	0,992	1,027	0,987	1,007
0,603	1,00	1,026	1,029	0,978	1,003	1,005	0,981	0,963
0,568	1,00	0,989	1,028	0,991	0,999	0,985	1,002	1,012
0,540	1,00	1,000	1,013	0,985	0,983	1,029	0,985	0,992
0,495	1,00	1,035	1,015	0,993	1,014	1,018	0,997	1,003
0,445	1,00	0,995	1,013	0,995	1,028	1,009	0,975	
		1,012	1,015	0,986	1,003	1,012	0,988	0,995

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass in der That die verschiedenartigen untersuchten Flächen alle sehr nahe die gleiche Helligkeit besitzen, wobei nach dem Kirchhoff'schen Gesetz die von ihnen ausgehenden Strahlenbündel dieselbe Beschaffenheit zeigen, als kämen sie von einem schwarzen Körper her. Man hat hierdurch ein Mittel um die Strahlung schwarzer Körper zu messen, und zugleich geht aus diesem Resultate hervor, dass alle in dieser Weise untersuchten Oxyde sich als rein thermaktine Körper verhalten.

Bei der gegenwärtigen Untersuchung handelte es sich aber um die Bestimmung des Emissionsvermögens, also darum das reflectirte Licht auszuschliessen. Dies erreichte ich dadurch, dass ich in den glühenden Ofen, bis in die Nähe der Platinbleche ein heisses, aber nicht glühendes, Porzellanrohr einschob. Man erhielt dadurch die auffallende Erscheinung, dass die Platinbleche, welche vorher nicht von der Umgebung zu unterscheiden waren, durch das Rohr plötzlich sich von der Umgebung abhoben, wobei das unbelegte Blech sehr dunkel im Vergleich zu dem mit Oxyd belegten erschien. Sobald aber das Rohr die Temperatur des Ofens angenommen hatte, erschien wieder das ganze Feld gleichmässig hell.

Um hierauf eine Messungsmethode zu gründen, verfuhr ich folgendermaassen. Das Spectrophotometer wurde auf eine bestimmte Farbe eingestellt, und das Bild von einem der zwei Körper auf den Spalt geworfen. Man schob dann das Porzellanrohr hinein und beobachtete die Helligkeit im Spectrophotometer. Durch Drehen der planparallelen Glasplatte brachte man das andere Bild auf den Spalt und maass die Helligkeit dieses Bildes. Die Erfahrung zeigte, dass man diese zwei Messungen ausführen konnte, ehe die Strahlung von dem Rohr stark genug wurde, um die Intensität merklich zu beeinflussen.

Dieses Rohr wurde herausgezogen, ein zweites, nicht glühendes Rohr hineingeschoben und die Messungen in umgekehrter Reihe ausgeführt, bis 10 oder 20 Einstellungen vollendet waren.

Man muss bemerken, dass durch das Einschieben des nicht glühenden Rohres die beiden strahlenden Platinbleche sich unter die Temperatur des Ofens abkühlen werden. Jeden-

falls aber wird das stärker strahlende belegte Blech sich stärker abkühlen, als das schwächer strahlende unbelegte. Das Emissionsvermögen jenes wird also zu klein erscheinen im Vergleich zu dem Emissionsvermögen dieses.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle gegeben und in den Curven Fig. 3 graphisch dargestellt.

Dabei bemerke ich, dass ähnlich, wie in Nr. III, gemessen wurde: 1. die Helligkeit des Magnesiumoxyds relativ zur Helligkeit der Triplexlampe, 2. die Helligkeit der übrigen Substanzen durch Vermittlung der Triplexlampe relativ zur Helligkeit des Magnesiumoxyds. Hierdurch sind die Daten für die Curven Fig. 3 gegeben, in welchen die Ordinaten die Helligkeit relativ zu der in gewisser Weise aufgestellten Triplexlampe bedeuten. — Die Temperatur des Ofens war bei den Messungen nicht genau constant, und während einer Messungsreihe, welche jedesmal im roth begann und vom blau aus wieder bis ins roth zurückgeführt wurde, änderte sich die Helligkeit relativ zur Triplexlampe nicht unbeträchtlich; doch blieb die Helligkeit relativ zur Helligkeit des Magnesiumoxyds sehr nahe constant. — Die Dicken der Oxydschichten waren durchweg grösser als bei den Versuchen der Nr. III.

Tabelle VIa.

Ofentemperatur = 1050°.

λ	Magnesiumoxyd	Platin	Zirkonoxyd	Lanthanoxyd	Erbiumoxyd	Zinkoxyd
0,643 μ	1,00	0,373	1,06	0,835	0,94	0,863
0,603	1,00			0,73	0,94	0,929
0,568	1,00	0,334	1,053	0,718	0,859	0,884
0,515	1,00	0,262			0,878	0,790
0,495	1,00		1,055	0,468	0,897	0,710

In der Tab. VIb ist die Helligkeit auf Platin gleich 1,00 für drei Wellenlängen umgerechnet.

Tabelle VIb.

λ	Platin	Magnesiumoxyd	Zirkonoxyd	Lanthanoxyd	Erbiumoxyd	Zinkoxyd
0,613	1,00	2,68	2,84	2,23	2,50	2,44
0,568	1,00	2,99	3,15	2,15	2,55	2,65
0,515	1,00	3,81	4,03	2,27	3,35	3,04

In der folgenden Tab. VII habe ich endlich für $\lambda = 0{,}515$ die von der Ofenmethode gelieferten Werthe des Emissionsvermögens der untersuchten Stoffe relativ zum Platin zusammengestellt mit dem scheinbaren Werthe der Emissionsvermögen, welche die Methode mit dem electrisch geglühten Platin gegeben hatte.

Tabelle VII.

$\lambda = 0{,}515$.

	Platin	Magnesiumoxyd	Zirkonoxyd	Erbiumoxyd	Lanthanoxyd
Nach der Methode mit electrisch geglühtem Platin	1,00	1,26	1,81	1,70	1,88
Nach der Ofenmethode	1,00	3,81	4,04	3,35	2,27

Es geht aus dieser Zusammenstellung deutlich hervor, wie unrichtig die Vorstellungen von dem relativen Emissionsvermögen ausfallen, welche die Methode mit dem electrisch geglühten Platinblech liefert. Nach dieser Methode erscheint das Emissionsvermögen der untersuchten Oxyde relativ zum Platin in jedem Fall zu klein, aber in sehr verschiedenem Verhältniss für die verschiedenen Körper. Die Abweichung ist am grössten im Fall des Magnesiumoxyds und am kleinsten im Fall des Lanthanoxyds; hiermit ist in Uebereinstimmung, dass, wie schon aus den unter III mitgetheilten Versuchen hervorgeht, die Temperatur der freien Oberfläche des Magnesiumoxyds auf dem electrisch geglühten Platinblech weit unter der Temperatur des Platins lag, während die besser leitende Lanthanoxydschicht annähernd die Temperatur des Platins annahm.

V.

Die Abnahme des Lichtes mit der Zeit.

Es ist von verschiedenen Beobachtern festgestellt worden, dass die Leuchtkraft des Auer'schen Brenners mit der Zeit abnimmt; eine Thatsache, welche nach Nichols darauf beruht, dass im Anfang der Brenner nicht nur thermactin, sondern theilweise allactin leuchtet. Wie im Theil II mitgetheilt ist, zeigten die einzelnen Oxyde nach 2 Stunden fortwährenden Glühens in der Bunsen'schen Flamme keine Abnahme

der Leuchtkraft, und im Ofen verhielten sie sich alle nach Tab. V Nr. IV wie rein thermactine Körper. Es lag hiernach kein Grund mehr vor, ein allactines Leuchten anzunehmen, und es entstand so die Aufgabe, den wahren Grund für die mit der Zeit erfolgende Abnahme der Leuchtkraft zu finden.

Die Herstellungsweise des Auer'schen Strumpfes ist nun bekanntlich folgende.

Ein aus Pflanzenfasern bestehendes Gewebe wird mit einer Lösung gewisser Metallsalze, der sogenannten Auer'schen Flüssigkeit, getränkt und dann geglüht, wobei das ursprüngliche Gewebe verbrennt und der nur aus den Oxyden bestehende Glühkörper übrig bleibt. Bei dieser Operation zieht sich der Strumpf stark zusammen, sodass er am Ende nur ungefähr die Hälfte seiner ursprünglichen Grösse besitzt. Es schien mir möglich, dass das Zusammenschrumpfen während der Fabrikation nicht vollkommen aufgehört hatte. Um diese Vermuthung zu prüfen, wurde ein noch ungebrauchter Glühkörper mit dem Mikroskop untersucht. Er zeigte die folgende Zusammensetzung. Die Fäden sind dreifach, d. h. aus drei kleineren ineinander geflochtenen Fäden zusammengesetzt, und diese kleineren Fäden sind noch aus 12—15 lose aneinander liegenden Fasern gebildet. Der Durchmesser der grossen Fäden betrug als Mittelwerth aus 50 Messungen 0,177 mm, der Durchmesser der kleineren Fäden 0,080 mm, und der Faserndurchmesser 0,006 mm.

Nachdem dieser Strumpf 22 Stunden lang geglüht worden war, wurde er aufs neue mit dem Mikroskop untersucht.

Der Durchmesser der Fäden hatte sich verkleinert und man konnte deutlich sehen, dass die Fäden nicht mehr eine so lockere Structur wie früher hatten; ihr Durchmesser betrug jetzt 0,152 mm anstatt 0,177 mm.

Der Strumpf schrumpft also durch das Glühen zusammen, hierdurch verkleinert sich die strahlende Oberfläche und die Heizfläche im Brenner, beides Gründe für eine Verminderung der Strahlung. Das Princip des Auer'schen Brenners scheint schliesslich darin zu bestehen, dass ein feuerbeständiger Glühkörper von kleiner Masse, kleiner Wärmeleitung, grosser Oberfläche und grossem Emissionsvermögen in dem heissesten Theil der Bunsen'schen Flamme zum Glühen erhitzt wird.

Resultate.

I. Der Auer'sche Glühkörper zeigt nur sehr schwache Fluorescenz- und Phosphorescenzwirkung.

II. Eine dünne Oxydschicht auf einem electrisch geglühten Platinblech nimmt im allgemeinen an ihrer freien Oberfläche nicht die Temperatur des Platins an und kann alsdann zur Bestimmung des Emissionsvermögens des Oxyds relativ zum Platin nicht benutzt werden.

III. Die Strahlung, welche von irgend einem Körper in einem gleichförmig temperirten, fast geschlossenen Heizraum herkommt, hat nach Kirchhoff sehr nahe dieselbe Beschaffenheit, als käme sie von einem schwarzen Körper, und kann daher mit grossem Vortheil zu absoluten und relativen Messungen über Strahlung gebraucht werden. Durch solche Messungen hat es sich gezeigt, dass die Bestandtheile der Auer'schen Glühkörper als rein thermactine Körper strahlen.

IV. Zur Vergleichung des Emissionsvermögens zweier Körper bringe ich dieselben in einen gleichförmig temperirten Raum und schliesse das von ihnen reflectirte Licht durch ein eingeführtes Rohr aus; nach dieser Methode untersucht zeigten die in dem Auer'schen Brenner enthaltenen Oxyde ein sehr hohes Emissionsvermögen, vermöge dieses — zusammen mit der kleinen Masse, der grossen Oberfläche und der schwachen Wärmeleitung des Glühkörpers — besitzt der Auer'sche Brenner seine hohe Leuchtkraft.

Die ursprüngliche Veranlassung zu dieser Arbeit rührte von Hrn. Prof. Warburg her, und ich nehme gern die Gelegenheit, ihm meinen besten Dank für seine fortwährende Unterstützung in der Ausführung auszusprechen, ebenso danke ich Hrn. Dr. Rubens, besonders für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir sehr oft seine eigenen Apparate zur Verfügung gestellt hat.

Berlin, Physik. Institut d. Univ., im Sept. 1895.

2. *Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper; von W. Wien und O. Lummer.*

Stefan [1]) fand im Jahre 1879 auf Grund des bis dahin vorhandenen experimentellen Materials, dass die von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge proportional ist der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Der Proportionalitätsfaktor ist die sogenannte Emissionsconstante und von der Natur des strahlenden Körpers abhängig. Das nach Stefan benannte Gesetz wurde sodann von Boltzmann [2]) auch auf theoretischem Wege hergeleitet und zwar für einen *„absolut schwarzen" Körper*, während H. F. Weber [3]) eine andere Formel aufstellte, welche die Strahlung als Funktion sowohl der Temperatur wie der Wellenlänge angiebt.

Die zur Prüfung dieser Gesetze unternommenen Versuche sind insofern nicht einwandsfrei, als sie nicht mit absolut schwarzen Körpern angestellt sind, worauf bereits L. Grätz [4]) aufmerksam macht. Denn nur solche Körper brauchen dem theoretisch abgeleiteten Strahlungsgesetze zu folgen, während verschiedene Körper beliebiger Beschaffenheit keineswegs einem einheitlichen Gesetze zu folgen brauchen.

Will man also das Strahlungsgesetz prüfen, so muss man sich eines Körpers bedienen, der auch in hohen Temperaturen sich wie ein schwarzer Körper verhält. Eines solchen Normalkörpers bedarf es auch, wenn man das Emissionsvermögen der seltenen Erden (Zirkon, Thoriumoxyd etc.) daraufhin untersuchen will, ob diese Körper lediglich gemäss der Flammentemperatur leuchten oder ob noch eine Auslösung chemischer Kräfte (Luminescenz) stattfindet, die zur nothwendigen Folge eine *dauernde* Veränderung der Substanz, also allmähliches Aufhören der Leuchtkraft haben muss. Um diese für die

1) Stefan, Wien. Ber. (2) **79.** p. 391. 1879.
2) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 291. 1884.
3) H. F. Weber, Berl. Ber. p. 933. 1888.
4) L. Grätz, Winkelmann's Hdb. d. Phys. p. 255. 1895.

Technik wie für die Wissenschaft gleich wichtige Frage einwandsfrei beantworten zu können, muss man erst die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers studiren und Methoden ausfindig machen, die den idealen schwarzen Körper ersetzen.

Zunächst könnte man daran denken, die mit hoch schmelzbaren Metalloxyden überzogenen Platinbleche als strahlende Körper zu verwenden. Hier stehen aber technische Hindernisse im Wege. Einerseits ist es schwierig, einen gleichmässigen Ueberzug zu erlangen, andererseits wird das mit Uranoxyd etc. überzogene Blech an seiner Oberfläche dadurch verändert, dass ein Theil des Oxydes in hoher Temperatur verdampft.

Beim electrischen Glühen haben diese Versuche die Thatsache kennen gelehrt [1]), dass bei ungleichmässigem Ueberzug bedeutende Temperaturdifferenzen nahe aneinander grenzen und stationär nebeneinander bestehen bleiben.

Bestreicht man Platinblech auf *einer* Seite mit einer feuerfesten Substanz, deren Ausstrahlungsvermögen grösser ist, als das von Platin, so ist die Rückseite der bestrichenen Stelle stets dunkler als ihre Umgebung, während die Leuchtkraft der bestrichenen Stelle selbst von ihrer Ausdehnung abhängt. Ist die Stelle klein, so leuchtet sie heller als die Umgebung, bei grösserer Ausdehnung ebenso hell und schliesslich sogar dunkler. Es kann dies nur dadurch erklärt werden, dass infolge des vermehrten Ausstrahlungsvermögens die Temperatur an der bestrichenen Stelle niedriger ist als am blanken Platin. Hierdurch werden weniger *leuchtende* Strahlen ausgesandt, während natürlich die Gesammtstrahlung der bestrichenen Stelle nicht geringer ist.

Indessen muss man bei der Prüfung des Strahlungsgesetzes überhaupt von den künstlich geschwärzten Blechen absehen, weil sie immer noch weit entfernt sind, wie ein absolut schwarzer Körper zu wirken, selbst wenn es gelingt, ganz gleichmässige feuerfeste Überzüge herzustellen.

Noch weniger ist dies der Fall bei absolut reinem Platin, da es in der Weissgluth spiegelt und im flüssigen Zustande einem Quecksilberspiegel ähnelt. Sorgt man aber dafür, *dass*

1) Thätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 1890/1891.

dem strahlenden Körper gerade diejenige Strahlung, die er weniger aussendet als ein gleichtemperirter schwarzer Körper, durch Bestrahlung vollständig ergänzt wird, so verhält er sich in Bezug auf die Ausstrahlung wie ein absolut schwarzer Körper.

Nach einer bekannten Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Gesetze stellt sich im Innern eines von gleichtemperirten, übrigens beliebigen Körpern umgebenen Raumes eine solche Dichtigkeit der Energie der Strahlung her, als ob diese Körper vollkommen schwarz wären. Man hat also die sogenannte Strahlung eines schwarzen Körpers als den Zustand des Wärmegleichgewichts aufzufassen. Aus diesem Grunde hat der eine von uns vorgeschlagen, die Strahlung eines schwarzen Körpers überhaupt als Zustand des Wärmegleichgewichts zu *definiren*[1]). Diese strengere Definition wird auch gerechtfertigt durch die Überlegung, dass es Körper, die in Luft sich wie schwarze Körper verhalten, praktisch nicht geben kann, weil jeder Körper Dispersion zeigen muss und vollkommene Absorption für alle Farben nur eintreten kann, wenn bei grossem Absorptionsvermögen der Körper für *alle Farben* denselben Brechungsindex hat, wie für Luft.

Um hierauf auch eine praktisch brauchbare Methode zu gründen, durch die man die Strahlung eines schwarzen Körpers in beliebiger Annäherung herstellen kann, *muss man einen Hohlraum auf möglichst gleichmässige Temperatur bringen und durch eine Öffnung seine Strahlung nach aussen gelangen lassen.*

Von dieser Oeffnung erhält die innere Oberfläche *keine* Strahlung und hierdurch wird eine Abweichung vom Zustande des Wärmegleichgewichts bedingt, die um so grösser ist, je grösser die Öffnung im Vergleich zu der Grösse der inneren Oberfläche gewählt wird. Ausserdem hängt die Annäherung an den idealen Zustand vom Absorptionsvermögen der innern Oberfläche und im allgemeinen von der Form des Hohlraums ab. Man kann den *Grad* der Abweichung leicht berechnen, wenn diese Faktoren bekannt sind, und zwar am besten durch Aufsuchung der Strahlung, die von einem ins Innere gelangenden Strahlenbündel wieder nach aussen reflektirt wird.

---

1) W. Wien, Wied. Ann. **52.** p. 133. 1894.

Nach dem Kirchhoffschen Satz ergiebt sich hieraus dann auch die *Emission des Hohlraums.*

Man sieht ohne weiteres, dass es bei *regelmässig* spiegelnden Wänden am günstigsten ist, wenn die Strahlen in der Weise *schräg* zur Hinterwand durch die Offnung gelangen, dass sie möglichst oft reflektirt werden, ehe sie die Offnung wieder finden. Da aber bei Spiegeln das Absorptionsvermögen klein ist, wird man möglichst stark *absorbirende* Flächen wählen, die nur einen kleinen Theil der Strahlen *zerstreut* zurückwerfen.

Nehmen wir den Hohlraum kugelförmig an und nennen ε das Reflexionsvermögen der *zerstreut* spiegelnden Wände. Durch die Öffnung $d\sigma$ dringe senkrecht zu ihr ein enges Strahlenbündel; dann gelangt bei der ersten Reflexion von der einfallenden Strahlung der Antheil $\varepsilon\, d\sigma / 4\pi r^2$ wieder nach aussen.

Irgend ein Flächenelement ds der inneren Oberfläche erhält also indirect die Strahlung:[1])

$$\frac{\varepsilon . ds . \cos^2\vartheta}{4r^2 \cos^2\vartheta} = \frac{\varepsilon . ds.}{4r^2}$$

wo ϑ der Winkel zwischen der Richtung $d\sigma$, ds und der Tangente an $d\sigma$ ist.

Es erhält also jedes Flächenelement gleich viel Strahlung unabhängig von seiner Lage. Ebenso gibt bei der zweiten Reflexion jedes Element gleich viel Strahlung an $d\sigma$ ab. Also erhält $d\sigma$ infolge der zweiten Reflexion den Antheil:

$$\frac{\varepsilon^2 . d\sigma}{4\pi r^2}$$

etc. Es gelangt von der einfallenden Energie E demnach die Menge nach aussen:

$$E \frac{d\sigma}{4\pi r^2} \varepsilon (1 + \varepsilon + \varepsilon^2 + \ldots) = E \frac{d\sigma}{4\pi r^2} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$$

Sind r, $d\sigma$ und ε gegeben, so kann man den Antheil berechnen, der von der einfallenden Energie wieder nach aussen gelangt. Dieser ist ein Maass für die Abweichung vom absolut schwarzen Körper.

1) Unter der Voraussetzung, dass die nach aussen gelangende Energie gegen die zurückbleibende zu vernachlässigen ist.

Um diesen Plan experimentell zu verwirklichen, liessen wir Hohlkugeln aus Porzellan und Metall von verschiedener Grösse des Verhältnisses der Oeffnung zur inneren Oberfläche herstellen.

Diese Kugeln sollen für hohe Temperaturen in einem besonders construirten Ofen, für niedere in Bädern von Salzen und Dämpfen organischer Substanzen auf eine möglichst gleichmässige Temperarur gebracht werden. Vor die gegen die Heizgase geschützte Oeffnung werden Diaphragmen mit Wasserspülung gesetzt, sodass man durch diese hindurch nur Strahlen aus dem inneren Hohlraum erhält.

Um die Temperatur der im Ofen geglühten Hohlkugeln in zwei Durchmessern messen zu können, besitzen sie je zwei Paar diametrale Ansatzröhren, deren Axen senkrecht zu einander stehen. Durch diese Röhren sollen Thermoelemente gezogen werden, die auch in hoher Temperatur verschiebbar bleiben, sodass man die Gleichmässigkeit der Temperatur im Innern prüfen kann.

Es soll nun erstens mittels des Flächenbolometers die Gesammtstrahlung gemessen werden, die der Hohlraum bei verschiedenen Temperaturen aussendet.

Diese Messungen dienen zur Prüfung des Stefan'schen Strahlungsgesetzes. Zweitens soll gleichzeitig mittels des Spectralphotometers die Lichtstrahlung in den verschiedenen Spectralregionen gemessen werden. Drittens soll auf linearbolometrischem Wege die Energievertheilung als Funktion der Temperatur festgestellt werden, um eine theoretische Beziehung zu prüfen, die von einem von uns abgeleitet worden ist.[1])

Nach Feststellung der für den schwarzen Körper geltenden Gesetze, sollen die Hohlkugeln mit solchen Substanzen ausgekleidet werden, deren Strahlung möglicherweise zum Theil durch Lumineszenz erregt wird und die deswegen von der nur durch Temperaturerhöhung bedingten abweichen muss.

Praktisch ausführen lässt sich ein strahlender Hohlraum auch mit dicht nebeneinander gestellten electrisch glühenden sehr dünnen Platinblechen, von denen eines einen Schlitz hat. Man sieht durch ihn hindurch das Innere ausserordentlich viel

1) W. Wien, Berl. Ber. 9. Febr. 1893.

heller leuchten als das Aeussere. Die Temperaturmessung kann hier durch Bestimmung der Widerstandszunahme ausgeführt werden.

Diese Anordnung lässt sich auch umkehren und als Bolometer benutzen, indem die zu messende Strahlung durch den Schlitz geschickt wird und dabei *beide* Platinbleche erwärmt.

Auf diesen Wegen erreicht man Unabhängigkeit von den individuellen Eigenschaften der absorbirenden und emittirenden Oberflächen und kann absolute Strahlungsmessungen in einwandsfreierer Weise ausführen als es bisher möglich war.

3. *Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 und 40° C.;* *von P. Volkmann.*

(Hierzu Taf. III Fig. 4.)

---

§ 1. *Definition der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers. Rückblick auf die Arbeiten von Frankenheim, Brunner und Wolf.*

Unter *wahrer* Oberflächenspannung des Wassers verstehe ich im Folgenden die Oberflächenspannung, wie sie reine Wasseroberflächen darbieten; ihr steht gegenüber die *scheinbare* Oberflächenspannung, — eine Bezeichnung, die darin ihre Berechtigung findet, dass es im allgemeinen bekanntlich schwer hält, Wasseroberflächen für Zwecke der Feststellung der Oberflächenspannung des Wassers genügend rein herzustellen.

Der Begriff der *Reinheit* hat für Oberflächenspannungserscheinungen eine etwas andere praktische Bedeutung, als für Erscheinungen, die das Innere der Flüssigkeiten betreffen, wie z. B. für electrolytische. Wasser, dessen Oberfläche für Oberflächenspannungserscheinungen als vollkommen rein bezeichnet werden könnte, würde bei solch empfindlichen Versuchen, wie sie Hr. F. Kohlrausch angestellt hat, in der Regel noch sehr unrein erscheinen. Aber auch das Umgekehrte ist denkbar; es ist wohl möglich, dass Wasser, welches die Electrolyse als ausserordentlich rein ergeben würde, nach der Seite der Oberflächenspannung darum noch keine genügend reine Oberfläche zu liefern brauchte.

Electrolytisch reinstes Wasser fordert die Abwesenheit jeder im gelösten Zustand leitenden Substanz (z. B. jedes Salzes), würde also unter Umständen die Anwesenheit nicht leitender, ungelöster Substanzen zulassen. Reine Wasseroberflächen, wie sie für Oberflächenspannungsbestimmungen in Betracht kommen, lassen andererseits die Anwesenheit gelöster Substanzen in geringer

Menge (z. B. Luft) zu, fordern aber auf das Strengste die Abwesenheit aller ungelöster Substanzen, insbesondere aller Fette.

Ich habe in meiner letzten Arbeit[1]) durch Combination der von Hrn. Quincke in Analogie zur elastischen Nachwirkung gesetzten Erscheinung an flachen Blasen und gewisser im Anschluss an die Untersuchung der sogenannten capillaren todten Räume von Hrn. Liebreich beschriebenen Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, dass es zu Zwecken der Bestimmung der wahren Oberflächenspannung viel leichter ist kleine, als grosse Oberflächen (die nach vielen Quadratmillimetern zählen) rein herzustellen und auf längere Zeit rein zu erhalten. Weitere experimentelle Belege für diese Anschauung hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit beibringen zu können.

War damit ein jedenfalls neuer Gesichtspunkt für die Ueberlegenheit der Steighöhenbestimmung im capillaren Rohr vor anderen Methoden zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des Wassers gegeben, so schien es um so lohnender an der Hand dieser Methode der Steighöhen auf Grund eines breiten empirischen Materials die Bestimmung der Oberflächenspannung in absolutem Maasse etwa für das Temperaturintervall von 0 bis 40° C. vorzunehmen, als eigens angestellte Beobachtungen die völlige Unabhängigkeit der Methode von der Qualität der Röhrenwandung ergeben hatten.[2])

Eine solche mit allen Hülfsmitteln der modernen Technik nach *einer* Methode, die der Autor für die beste hält, durchgeführte Untersuchung dürfte für längere Zeit dauernden Werth haben, sie wird stets für andere Methoden, die dasselbe Ziel erstreben, einen vollkommenen Vergleichsmaassstab abgeben. Man kann aber nicht behaupten, dass bisher schon ein solcher Vergleichsmaassstab, nach der Methode der Steighöhen für ein grösseres Temperaturintervall hergestellt, vorlag.

Frankenheim, Brunner, Wolf, welche die Aenderung der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur nach der Methode der capillaren Steighöhen zu einem eingehenden Studium gemacht haben, betonen theilweise aus-

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 633, insbesondere p. 659 u. f. 1894.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 633. 1894.

drücklich, dass es ihnen bei ihren Untersuchungen nur auf *relative* Werthe und *nicht* auf absolute Werthe ankam.[1]) In der That erscheint auch das von ihnen beigebrachte Material zur Aufstellung absoluter Werthe nicht ausreichend.

Der Mangel der Frankenheim'schen Methode ist schon von Wolf genügend dargethan, und darf ich mich darum wohl auf diesen Hinweis[2]) beschränken.

Brunner's Beobachtungen an Wasser[3]) beziehen sich alle auf ein einziges Beobachtungsrohr ($r = 0{,}29274$ mm bei 10,5° C.), dessen Durchmesser durch Quecksilberwägung bestimmt wurde — eine für absolute Bestimmung der Oberflächenspannung schon darum ungeeignete Methode, weil es nicht auf die mittlere Grösse der Querschnitte, sondern immer nur auf die Grösse der Querschnitte an einer Stelle, der Contactstelle ankommt, und weil die Auswägung keine Auskunft über die Abweichung der Querschnitte von der kreisförmigen Gestalt gibt.

Wolf's Beobachtungen an Wasser beziehen sich auf zwei Beobachtungsrohre ($2r = 0{,}2346$ mm und 0,3098 mm, ohne Angabe einer Temperatur und, wie es scheint, auch ohne Berücksichtigung der durch die Temperatur bedingten Aenderungen) aus verschiedenem Material, deren Durchmesser durch eine dem Objectschraubenmikrometer ähnliche Vorrichtung bestimmt wurde, ohne dass eine Angabe der Excentricität der Querschnitte gemacht wird. Wolf betont die Schwierigkeit der Durchmesserbestimmung, aber diese Schwierigkeit ist doch wohl auch noch von Wolf unterschätzt worden, wenn er an den beiden verschiedenen Röhren bei 0° C. die ungleichen Werthe für die Capillaritätsconstante $a^2 = 15{,}53$ und $15{,}77$ [mm^2] findet und daraus glaubt schliessen zu dürfen, dass das Aufsteigen einer und derselben Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen auch von der Natur der Röhren abhängt.

Es ist dieses ein Beispiel, welches die Anspruchslosigkeit in der experimentellen Begründung von Behauptungen früherer Zeiten charakterisirt. Wenn ich das in meiner letzten Arbeit veröffentlichte Beobachtungsmaterial, welches die Unabhängig-

1) Frankenheim, Pogg. Ann. **72.** p. 192. 1847; Wolf, Pogg. Ann. **101.** p. 572. 1857.

2) Wolf, Pogg. Ann. **101.** p. 555 u. f. 1857.

3) Brunner, Pogg. Ann. **70.** p. 481. 1847.

keit der Steighöhenmethode von der Qualität der Röhrenwandung ergab, auf 22 Röhren aus 7 verschiedenen Materialien stützte, genügte ich wohl eben den gegenwärtig an experimentelle Untersuchungen gestellten Anforderungen.[1])

§ 2. *Plan der Arbeit und Verbesserungen der früheren Beobachtungsmethode.*

Eine grosse Schwierigkeit für absolute Messungen der Oberflächenspannung bei der Methode der Beobachtung der Steighöhe im Capillarrohr bietet — wie ich wohl aus meinen früheren Arbeiten als bekannt voraussetzen darf — die Ausmessung der Querschnitte des capillaren Rohres. Wenn ich auch diese Schwierigkeiten durch Anwendung des Objectschraubenmikrometers und einer ca. 100fachen Vergrösserung überwunden zu haben glaube, so lehrt mich die einschlägige Literatur, dass diese Schwierigkeit wohl von manchem Autor noch weiter unterschätzt werden wird, und darum unternahm

---

1) Ich sehe an dieser Stelle von der Discussion der nach anderen Methoden angestellten Messungen der Oberflächenspannung des Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur z. B. der des Hrn. Timberg (Wied. Ann. 30) ab und möchte mich nur noch gegen die in den sonst so werthvollen Landolt-Börnstein'schen Tabellen von Hrn. Heilborn p. 44 gegebenen Tafel aussprechen. Abgesehen davon, dass die Beobachtungen von Frankenheim, Brunner und Wolf nur relative Werthe für die Oberflächenspannung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen geben, zum Theil ja auch nur geben wollen, gibt Hr. Heilborn auf Grund dieser und anderer Beobachtungen absolute Werthe für die Capillaritätsconstante bis auf $^1/_{100000}$ ihres Betrages an! Dass die angegebenen Tabellen für die Capillaritätsconstante einerseits und für die Oberflächenspannung andererseits ganz unnöthiger Weise auf verschiedenen Beobachtungen basirt sind und daher in sich nicht übereinstimmen, darf gleichfalls wohl beanstandet werden.

Auch die Bemerkung scheint mir hier nicht überflüssig, dass, wenn ein Autor wiederholt auf die Bestimmung des numerischen Werthes einer Constanten zurückkommt, das Resultat der letzten Arbeit naturgemäss den Ausschlag gebenden Werth hat, weil in ihm die Summe aller früher gemachten Erfahrungen enthalten ist und die früheren Resultate ihren Werth theilweise verloren haben. Die Geschichte der Wissenschaft bietet genügend Beispiele, welcher Werth darin liegt, wenn ein Autor Untersuchungen über denselben Gegenstand wiederholt aufnimmt; es ist damit eine Vertiefung in den Gegenstand gegeben, wie sie bei einmaliger in Angriff genommener Behandlung nicht erreicht werden kann.

ich es mit denselben Röhren, mit denen ich die Oberflächenspannung des reinen Wassers bestimmt, die Oberflächenspannung von noch anderen chemisch besonders scharf definirbaren und verhältnissmässig leicht rein herstellbaren Flüssigkeiten zu bestimmen, welche gerade die Schwierigkeit nicht aufweisen, mit denen die Bestimmung der Oberflächenspannung des reinen Wassers vermöge ihres grossen Werthes behaftet erscheint. Als solche Flüssigkeiten boten sich mir insbesondere *Benzol* und *Toluol* mit ihrer verhältnissmässig geringen Oberflächenspannung dar. *Anilin*, welches gleichfalls in Aussicht genommen war, und vor Benzol und Toluol noch den Vorzug einer sehr geringen Verdunstbarkeit hatte, erwies sich infolge mangelhafter Benetzbarkeit des Glases als weniger geeignet.

Bei Beobachtungen an Benzol und Toluol dürfte die Gefahr nicht bestehen, dass ihre Oberflächenspannung infolge von Verunreinigungen der Oberfläche als zu klein befunden wird, eher die entgegengesetzte, und so werden Beobachtungen der Oberflächenspannung von Wasser auf der einen, von Benzol und Toluol auf der anderen Seite nach derselben Beobachtungsmethode immer eine willkommene gegenseitige Controle bieten, wenn sich auch andere Physiker dazu entschliessen möchten, nach ihren Methoden gleichzeitig die strittige Oberflächenspannung des Wassers und die weniger strittige von Benzol und Toluol zu bestimmen.

Die Ausdehnung meiner Untersuchungen auf das so flüchtige und daher die Temperatur schwer haltende Benzol und Toluol hatte noch das Gute, dass ich gezwungen wurde meine Beobachtungsmethode auch für Wasser nach zwei Seiten hin durch einfache Vorrichtungen zu verbessern.

Die eine Vorrichtung hat den Zweck bei verdunstenden Flüssigkeiten das Niveau auf constanter Höhe zu erhalten. Ein sehr dünnes heberförmig gebogenes Capillarrohr wird so eingestellt, dass in jedem Augenblick der durch Verdunstung bedingte Verlust durch Zufluss gedeckt wird. Die Sicherheit der Beobachtung selbst bei so stark verdunstenden Flüssigkeiten wie Benzol und Toluol erwies sich dann als eine ebenso grosse, wie bei sehr wenig oder gar nicht verdunstenden Flüssigkeiten.

Die andere Vorrichtung hat den Zweck, die Temperatur

der verdunstenden Flüssigkeit auf der constanten Temperatur der Umgebung zu erhalten. Ein dünner Platindraht ist in spiralförmigen Windungen durch das Flüssigkeitsbassin gelegt, und kann durch eine Accumulatorenbatterie von zwei bis drei Elementen erwärmt werden. Ein gleichfalls eingeschaltener Stöpselrheostat gestattet in sehr vollkommener und schneller Weise dem Flüssigkeitsbassin in jedem Augenblick soviel Wärme zuzuführen, als ihm bei der Verdunstung verloren geht, mit anderen Worten, die Temperatur des Bassins bis auf 0,01—0,02° C. constant zu halten.

Der Temperatur wurde, wie es ja schon das Thema meiner Arbeit bedingte, eine gegen früher erhöhte Beachtung geschenkt. Die Beobachtungsthermometer aus Jenaer Normalglas für Flüssigkeitsbassin und Luft waren auf das Sorgfältigste mit einem Normalthermometer aus Jenaer Normalglas, für welches die Calibercorrectionen bestimmt waren, verglichen und konnten mit Hülfe der in den Landolt-Börnstein'schen Tabellen p. 93 gegebenen Tafeln auf die Scala eines Wasserstoff- oder Luftthermometers reducirt werden. Die Maximalerwärmung der Beobachtungsthermometer von 40° C. hatte eine momentane Nullpunktsdepression von nur 0,01° C. zur Folge. Da die Scalentheilung sich auf $^1/_5{}^0$ bezog und im allgemeinen nur $^1/_{10}$ der Theilung geschätzt wurde, wird die durch diese Nullpunktsänderung bedingte Unsicherheit der Temperaturablesung von keiner Bedeutung sein.

Im Uebrigen darf ich wohl betreffs der Beobachtungsmethode und der ganzen Beobachtungs-Anordnung auf meine früheren Arbeiten verweisen. Da sich der Beobachtungsapparat in jeder Beziehung bewährt hat, möchte ich diesmal eine Abbildung desselben beifügen (Taf. III, Fig. 4). Eine nähere Beschreibung findet man Wied. Ann. 11. p. 187. 1880. Die neu hinzugetretenen Verbesserungen, wie sie in diesem Paragraphen besprochen sind, werden aus der Figur ersichtlich sein.

§ 3. *Discussion der durch den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung bedingten Momente.*

Wolf hat schon ganz richtig durch ein umfangreiches Beobachtungsmaterial erwiesen,[1]) was sich ja theoretisch auch

1) Wolf, Pogg. Ann. **101.** p. 563 u. f. 1857.

von selbst versteht, dass, soweit die Temperatur überhaupt auf die Erscheinungen der Oberflächenspannung von Einfluss ist, es in erster Linie auf die Temperatur der Oberfläche des Meniscus im Capillarrohr ankommt.

In der That erwiesen sich bei den von mir darauf hin angestellten Studien insbesondere die engeren Capillarröhren als empfindliche und, was für die definitiven Beobachtungen von einigem Vortheil war, bei hinreichender Wandstärke zugleich träge Thermometer. Ein absichtlich veranlasster Anstieg der Temperatur der Umgebung hatte ein Sinken der Steighöhe, ein Fallen der Temperatur der Umgebung hatte ein Ansteigen der Steighöhe zur Folge.

Die Constanz der Temperatur des Flüssigkeitsbassins, für welche durch die § 2 beschriebene Vorrichtung Sorge getragen war, hatte daher mehr mittelbare Bedeutung, in erster Linie kam es auf das Constant-Halten der Temperatur des Meniscus und damit der Temperatur der Umgebung an. Bei der Geräumigkeit und Höhe des Beobachtungszimmers konnte durch zweckmässiges Heizen und Lüften verhältnissmässig viel erreicht werden, ein regulirbarer Anthracitofen leistete hierbei gute Dienste. Andere besondere Vorrichtungen die Temperatur der Umgebung constant zu halten, hätten wieder durch Fehler parallaktischer Natur die Genauigkeit der Beobachtung beeinträchtigt.[1])

Beschränkt man sich darauf durch die einfachen Mittel des Heizens und Lüftens durch Thür und Fenster die Temperatur der Umgebung auf constanter Höhe zu halten, dann bemerkt man, dass es sich empfiehlt mit nicht zu engen Capillarröhren zu arbeiten. Enge capillare Röhren sind ja allerdings vermöge der grösseren Steighöhen empfindlicher in ihrer Reaction auf Temperaturänderungen, aber bei dem grösseren Abstand des Meniscus von dem Flüssigkeitsniveau ist man bei ihnen entsprechend unsicherer über die Temperatur des Meniscus, auf welche es ankommt. Für weitere Capillare ist die Temperatur des Meniscus mehr durch die Temperatur

1) Die von Brunner und Wolf benutzten Vorrichtungen dieser Art waren darum nöthig, weil bei ihnen an jedem Tage bei einer Reihe verschiedener Temperaturen beobachtet wurde. Ich arbeitete grösstentheils an einem Tage nur immer mit einer Temperatur.

des darunter liegenden Flüssigkeitsniveaus bedingt. Es ist damit ein neuer Gesichtspunkt gegen die Verwendung zu enger Capillaren gegeben, wie solcher sich noch immer namhafte Physiker bedienen. Macht man sich, wie ich, die Bestimmung absoluter Werthe der Oberflächenspannung zur Aufgabe, so gewährt ja ohnehin, worauf ich schon wiederholt aufmerksam gemacht habe, die Wahl zu enger Querschnitte nur Nachtheil[1]) (man vergleiche auch § 12, 2).

Aus der Thatsache, dass es in erster Linie auf die Temperatur des Meniscus ankommt, ergiebt sich die weitere Forderung, dass es nicht richtig ist die Beobachtung der Steighöhe zu beschleunigen, wozu man leicht durch die von Quincke an Blasen beschriebene und, wie ich wohl schon heute sagen darf, fälschlich[2]) als Nachwirkung gedeutete Erscheinung veranlasst werden könnte. Im Gegentheil kommt alles darauf an, für den Meniscus das Temperaturgleichgewicht der Umgebung abzuwarten, wozu bei meinen Beobachtungen in einzelnen Fällen 5—6 Minuten gehörten. Wie ich in meiner letzten Arbeit beschrieben habe,[3]) befinden sich die Röhren ausserhalb der Beobachtungszeit in Reagenzgläsern völlig in Wasser eingetaucht, in einem Vorbade — wie man auch sagen könnte. Es war nicht weiter dafür Sorge getragen, dass die Temperatur dieses Vorbades genau mit der in Betracht kommenden Temperatur der Umgebung übereinstimmte, hätte die Manipulation des Herausnehmens und äusseren Abtrocknens der Röhren doch wieder die Temperatur des Rohres und der mitgenommenen Flüssigkeitssäule geändert. Aber soviel ging deutlich aus meinen Beobachtungen hervor, dass die auch von anderen beobachteten anfänglichen Schwankungen der Steighöhe im wesentlichen mit bedingt sind durch den anfänglich besonders stark vor sich gehenden Temperaturausgleich des Meniscus mit der Umgebung.

In wieweit es mir gelungen ist unter Verzicht auf voll-

1) Hr. Quincke ist in seiner letzten Arbeit (Wied. Ann. **52.** p. 14. 15. 1894) gegen früher (Pogg. Ann. **160.** p. 343—352. 1877) auch bereits zu weiteren Querschnitten übergegangen, aber im ganzen bevorzugt er noch immer erheblich engere Querschnitte, als ich.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 659 u. f. 1894.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 654. 655. 1894.

kommenere Hülfsmittel die Temperatur des Meniscus auf vorgeschriebener Höhe in Uebereinstimmung mit der des Niveaus constant zu halten, geben meine im Durchschnitt dreimal wiederholten Messungen an den neun Beobachtungsröhren wieder. Die Uebereinstimmung der Messungen entspricht der durch das Schraubenmikrometer gegebenen Genauigkeit in der Steighöhenbestimmung.

§ 4. *Flossartiges Abfliessen von Oberflächentheilen der Wandschicht.*

An dieser Stelle möchte ich gleich von einer Erscheinung berichten, die ich bei dem von mir angewandten nassen Verfahren wiederholt bei engeren Röhren beobachtete. Bei diesem Verfahren ist die ganze innere Röhrenwandung durch eine dünne Wasserschicht bedeckt, und es kommt bisweilen vor, dass flossartige Gebilde vielleicht von der Grössenordnung von 1 qmm längs der fest an der Röhrenwandung haftenden Wasserschicht langsam nach unten, also auf die Oberfläche des Meniscus abfliessen. Man kann diesen Vorgang durch das Beobachtungsmikroskop deutlich verfolgen. In dem Augenblick, in dem die Oberfläche des Meniscus erreicht wird, tritt insbesondere bei engeren Röhren ein deutliches Ansteigen der Flüssigkeitssäule etwa von der Grössenordnung $^1/_{10}$ mm ein, welches nach einigen Minuten wieder vollständig zurückgeht.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach: Die an der inneren Röhrenwandung haftende Wasserschicht ist in höherem Grade als der Meniscus der Verdunstung ausgesetzt, und diese Verdunstung ist bei der geringen Stärke der Wandschicht mit einer nicht unerheblichen Temperaturerniedrigung verbunden. Das Abfliessen auf den Meniscus ist also nothwendig mit einer momentan eintretenden Temperaturerniedrigung der Oberfläche des Meniscus verbunden, und diese ist es, welche das Ansteigen der Flüssigkeitssäule bedingt.

Ich möchte an dieser Stelle hervorheben, wie solche auf den ersten Blick untergeordnete Erscheinungen stets dazu gedient haben, mich in der Werthschätzung der von mir angewandten Methode des nassen Verfahrens zu bestärken. Als ich die ersten Male das vorhin beschriebene Abfliessen längs der Wandung (eine immerhin nicht allzu häufig eintretende Erscheinung) durch das Mikroskop wahrnahm, rechnete ich

mit Sicherheit auf ein Fallen der Steighöhe und war jedesmal überrascht, dass gerade ein Ansteigen erfolgte: Ich hatte die flossartigen Gebilde als eine Folge irgend welcher secundärer Verunreinigungen aufgefasst und fürchtete für eine Verunreinigung der Oberfläche des Meniscus, zumal die Erscheinung, ganz oberflächlich betrachtet, eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Abfliessen der Wandschicht hat, welches bei ungenügender Vorbereitung der Röhren dem Aufhören der Benetzung vorhergeht. Nun wurde mir dieses Abfliessen flossartiger Theile der Wandschicht eine neue werthvolle Bestätigung für die Anschauung, welche allen meinen nach dem nassen Verfahren angestellten Beobachtungen zu Grunde liegt, dass bei meinen Beobachtungen mit dem nassen Verfahren allein der Randwinkel 0^0 in Betracht zu ziehen ist.

Die Erklärung der beschriebenen Erscheinung bringt mich darauf, auch noch einen anderen Vortheil meines nassen Verfahrens auseinanderzusetzen: Es handelt sich doch bei den von mir beobachteten Erscheinungen der Oberflächenspannung um statische Erscheinungen. Eine Verdampfung, welche eine Aenderung des an die Oberfläche des Meniscus angrenzenden Mediums zur Folge hätte, soll, streng genommen, während der Beobachtung nicht mehr statthaben, es soll die capillare Oberfläche des Meniscus sich mit ihrem Dampf im Gleichgewichtszustande befinden. Es liegt auf der Hand, dass bei dem von mir angewandten nassen Verfahren ein solcher Gleichgewichtszustand in höherem Grade vorliegen wird, als bei dem Verfahren, welches ich mir in meiner vorigen Arbeit erlaubt habe, als trocknes zu bezeichnen.

§ 5. *Reduction der Trommelumgänge des Höhenschraubenmikrometers auf mittlere Trommelumgänge und Millimeter.*

Bezüglich der Messung der Steighöhen verweise ich auf das § 6 meiner vorigen Arbeit Mitgetheilte.[1]) Ich habe hier nur hinzuzufügen, in welcher Art ich diesmal die Reduction der beobachteten Steighöhen in Trommelumgängen der Mikrometerschraube auf Millimeter zu sichern bemüht war.

Ich habe diesmal bei drei verschiedenen Temperaturen (10^0, 15^0, $22{,}5^0$ C.) und zwar bei jeder Temperatur wiederholte

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 640. 1894.

Auswerthungen der Mikrometerschraube in derselben verticalen Lage, in der die Messung der Steighöhen stattfand, an einem in Millimeter getheilten Meterstabe, der 1887 von der Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique bezogen und dessen geringe Fehler October 1894 von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt waren, vorgenommen.

Es war dieselbe Mikrometerschraube, von der ich schon früher berichtet, dass sie stark benutzt war[1]); um so wichtiger erschien mir diesmal die Vergleichung mit einem Normalmeterstabe unter genau denselben Verhältnissen, unter denen die Messung der Steighöhen stattfand. Es ergab sich entsprechend der stärkeren Benutzung, welche die mittleren Theile der Schraube im Laufe der Zeiten erfahren hatten, dass dieselbe Zahl ganzer vielfacher Trommelumgänge in der Mitte eine etwas andere Länge als an den Enden darstellte, dabei wiesen die mittleren Theile eine grössere Gleichförmigkeit auf.

Unter diesen Umständen benutzte ich vier Vergleichsmessungen der mittleren Intervalle der Mikrometerschraube, welche um 20, 25 und 30 mm abstanden, zur Festsetzung und Auswerthung einer Länge in Millimetern, welche ich als den mittleren Werth eines Trommelumganges bezeichnen will; nach diesen mittleren Werthen eines Trommelumganges corrigirte ich dann die aus allen Vergleichsmessungen erhaltenen Werthe. Ich bezweckte damit, die in Trommelumgängen beobachteten Steighöhen zunächst auf mittlere Trommelumgänge zu reduciren und erst diese in Millimetern auszudrücken.

In der folgenden Tabelle sind die vier Vergleichsmessungen unterstrichen, welche zur Auswerthung des mittleren Werthes eines Trommelumganges in Millimetern dienten Die erste Verticalreihe gibt die Millimeterstriche des Maassstabes, auf welche die Einstellung erfolgte, unter Rücksicht auf die Correction der relativen Theilungsfehler, wie sie von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt waren. Die abgelesenen Trommelumgänge in den folgenden Verticalreihen sind die Mittel aus drei getrennten Beobachtungen, es folgen die auf

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 666. 1894.

mittlere Trommelumgänge corrigirten Werthe dafür. Die Differenzen der abgelesenen und corrigirten Trommelumgänge beziehen sich auf $^1/_{100}$ Trommelumgang als Einheit und sind für die praktischen Zwecke, die Correctionen thatsächlich anzubringen, auf diese Einheit abgerundet.

Rel. mm Striche	10,3° C. Abgel. Trommelumg.	Corrig.	Δ	15,8° C. Abgel. Trommelumg.	Corrig.	Δ	22,3° C. Abgel. Trommelumg.	Corrig.	Δ
5	107,44$_6$	107,44$_1$	−0,5	107,52$_8$	107,50$_8$	−1,5	107,56$_0$	107,54$_0$	−2
10	97,50$_5$	97,49$_5$	−1	97,58$_0$	97,56$_2$	−2	97,61$_7$	97,59$_4$	−2
15	87,56$_2$	87,55$_0$	−1	87,61$_9$	87,61$_7$	0	87,66$_8$	87,64$_9$	−1
20	77,60$_3$	77,60$_4$	0	77,66$_7$	77,67$_1$	0	77,70$_5$	77,70$_3$	0
25	67,65$_8$	67,65$_8$	0	67,72$_5$	67,72$_5$	0	67,75$_7$	67,75$_7$	0
30	57,72$_0$	57,71$_2$	−1	57,77$_5$	57,77$_9$	0	57,81$_1$	57,81$_1$	0
35	47,77$_3$	47,76$_6$	−1	47,83$_6$	47,83$_3$	0	47,87$_4$	47,86$_5$	−1
40	37,83$_7$	37,82$_1$	−2	37,90$_3$	37,88$_8$	−1,5	37,94$_1$	37,92$_0$	−2
45	27,91$_8$	27,87$_5$	−4	27,99$_4$	27,94$_2$	−5	28,01$_8$	27,97$_4$	−4
50	17,99$_5$	17,92$_9$	−7	18,05$_4$	17,99$_6$	−6	18,09$_0$	18,02$_8$	−6
55	8,06$_7$	7,98$_3$	−8	8,13$_5$	8,05$_0$	−8,5	8,16$_6$	8,08$_2$	−8

Bei einer besseren Schraube würden sich die unter Δ angegebenen Abweichungen für dieselbe Schraubenstelle wohl bei allen drei Temperaturen weniger verschieden ergeben haben. Die Vergleichung zeigt Abweichungen, die an einzelnen Stellen $^1/_{100}$ Tr.-U. = 0,005 mm erreichen; das war aber auch die Grenze der Genauigkeit, welche ich mir für die Beobachtung der Steighöhen gesetzt hatte.

Ausser diesen von 5 zu 5 mm fortschreitenden Vergleichsmessungen wurden noch von 1 zu 1 mm fortschreitende Messungen an den Stellen der Schraube vorgenommen, welche bei der Einstellung auf das Niveau in Betracht kamen; doch unterdrücke ich diese, zumal sie nichts Bemerkenswerthes enthalten.

Es ergab sich so aus meinen Beobachtungen unter Rücksicht auf die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmten Daten, dass bei

10,3° C. 49,72$_{85}$ Tr.-U. = 25 Nominal-Millimeter
= 25,003688 mm
15,8° C. 49,73$_0$ Tr.-U. = 25 Nominal-Millimeter
= 25,006307 mm
22,3° C. 49,73$_{25}$ Tr.-U. = 25 Nominal-Millimeter
= 25,009405 mm

Es hatte danach ein mittlerer Trommelumgang der Mikrometerschraube

bei	10,3° C.	den Werth	0,502804 mm
„	15,8° C.	„ „	0,502841
„	22,3° C.	„ „	0,502878

Diese Auswerthung eines mittleren Trommelumganges der Mikrometerschraube reicht für die allein in Betracht kommende Reduction der in Trommelumgängen beobachteten Steighöhen auf Millimeter mehr als genügend aus, war doch $^1/_{100}$ Tr.-U. = 0,005 mm die Grenze der Beobachtung der Steighöhen. Die Beobachtungen führen auf den in Anbetracht des geringen benutzten Temperaturintervalls ganz angemessenen Ausdehnungscoefficienten für die Schraube $12/10^6$ (statt $11/10^6$). Für die Reduction der bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 40° gemessenen Steighöhen wurden die entsprechenden Werthe von einem Trommelumgang in Millimetern unter Rücksicht auf die Ausdehnung der Schraube in Anrechnung gebracht.

§ 6. *Ausmessung der Röhrenquerschnitte in Schraubenumgängen eines Objectschraubenmikrometers und ihre Reduction auf Millimeter bei verschiedenen Temperaturen.*

Nachdem ich in meiner früheren Arbeit auf Grund von Beobachtungen den Nachweis geführt, dass die Abweichung des Röhrenquerschnittes vom Kreise an der Contactstelle (der Excentricität) von Einfluss auf das Endresultat sei, wählte ich diesmal nach oberflächlicher Messung des Querschnittes der Röhrenenden aus einer Reihe von Röhren neun Stück mit verhältnissmässig geringer Excentricität aus.

Die genauere Ausmessung der Röhrenquerschnitte erfolgte in der §§ 4 und 5 meiner vorjährigen Arbeit angegebenen Methode (p. 637 u. f.). Sämmtliche Röhrenquerschnitte waren in Trommelumgängen des Objectschraubenmikrometers bereits einmal ausgemessen, als ich, um die Reduction auf absolute Millimeter, auf welche hier sehr viel ankommt, ganz sicher vorzunehmen, das Objectschraubenmikrometer zur Auswerthung der II. Abtheilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt überwies.

Aus dem Prüfungsschein vom 9. Mai 1895 mögen folgende Angaben mitgetheilt werden: „Die periodische Ungleich-

heit der Schraube erreicht im Maximo 0,1 Trommeltheil (d. i. $^1/_{1000}$ Tr.-U. = 0,0002 mm), die säculare Ungleichheit im Maximo 0,4 Trommeltheil (d. i. $^4/_{1000}$ Tr.-U. = 0,0008 mm). Die Werthe von 50 nach Angabe der angefügten (hier nicht mitgetheilten) Tabelle corrigirten vollen Umgängen der Schraube beträgt bei der Temperatur t^0 C.:

$$50^{u} = (10{,}0230 + 0{,}00011\,t)\text{ mm}.$$

Alle Zahlenwerthe sind bis auf etwa eine halbe Einheit der letzten Stelle zu verbürgen, vorausgesetzt, dass die Schraube stets in dem Drehungssinne benutzt wird, bei welchem die Ablesungen der Trommel wachsen."

Nach Rücksendung des Objectschraubenmikrometers habe ich die Querschnittsmessungen theilweise mehrfach wiederholt. Auf diese letzten Messungen, die ich infolge der erlangten Sicherheit mit dem Objectschraubenmikrometer zu arbeiten für besonders zuverlässig halte, beziehen sich die unterstrichenen Werthe.

Sehr befriedigende Uebereinstimmung ergaben folgende Messungen mittlerer Röhrendurchmesser in reducirten Trommelumgängen:

Drei Röhren aus Jenaer Glas 59^{III}

2,8955 (16° C.)	3,9146 (19,8° C.)	9,1538 (16,0° C.)
	3,9146 (18 C.)	9,1536 (19,3° C.)
		9,1523 (18,5° C.)

Jenaer Einschmelzröhrenglas	Jenaer Glas 223
5,4472 (19,5° C.)	8,5058 (20° C.)
5,4471 (19,7° C.)	8,5069 (19° C.)
5,4477 (17,0° C.)	

Cöln-Ehrenfeler Bleikrystallglas	Thüringer Glas
10,0320 (19,4° C.)	14,1903 (19,9° C.)
10,0318 (18,5° C.)	14,1921 (18,5° C.)

Etwas weniger befriedigend, aber noch immer ausreichend ist die Uebereinstimmung bei folgenden Röhrenquerschnitten:

Jenaer Normalglas 16^{III}	Thüringer Glas
8,2988 (18,4° C.)	6,0764 (20° C.)
8,3014 (20,5° C.)	6,0717 (20° C.)
8,2982 (19,5° C.)	

Für die trotz wiederholter Messungen nicht ganz befriedigende Uebereinstimmung bei Jenaer Normalglas weiss ich keinen bestimmten Grund anzuführen, dagegen habe ich mit-

zutheilen, dass das zuletzt aufgeführte Rohr aus Thüringer Glas unter dem Stichel der Drehbank zerbrach, und der dabei freigelegte Querschnitt keineswegs eben war. Die feine Verticalverschiebung des Zeiss'schen Mikroskops arbeitete indessen exact genug, um auch in diesem Falle noch immer brauchbare Messungen vorzunehmen; aber natürlich konnte sich unter diesen Umständen die Genauigkeit der Ausmessung des Querschnittes bei dieser Röhre nicht mit der bei den anderen Röhren erhaltenen Genauigkeit vergleichen lassen.

Als lineare Ausdehnung der Glassorten habe ich nach den Angaben des Hrn. Schott, sowie nach den Landolt-Börnstein'schen Tabellen folgende Coefficienten zu Grunde gelegt:

Jenaer 59^{III} (relativ geringe Ausdehnung)	0,0000059
Jenaer 223 (relativ grosse Ausdehnung)	0,0000112
Jenaer 16^{III} (sogenanntes Normalglas)	0,0000081
Jenaer Einschmelzröhrenglas [1])	0,0000075
Thüringer Glas	0,0000094
Cöln-Ehrenfelder Bleikrystallglas	0,0000079 (?)

Nach diesen Werthen berechnete ich auf Grund der vorher mitgetheilten Angaben die mittleren Röhrenradien in Millimetern nach wachsenden Radien geordnet für die Temperaturen 10°, 20°, 30° C., wie sie der folgenden Arbeit zu Grunde gelegt werden sollen. Nach dem Mitgetheilten glaubte ich die unterstrichenen Werthe in Trommelumgängen mit dem dreifachen Gewicht in Rechnung ziehen zu müssen; gleichzeitig füge ich die Unterschiede der grössten und kleinsten Radien δ in Millimetern, sowie die Excentricität $e = \delta/r$ hinzu:

	r bei 10°	r bei 20°	r bei 30°	δ	e
Jenaer 59^{III}	0,29027 mm	0,29028 mm	0,29029 mm	0,0068	0,023
Jenaer 59^{III}	0,39243	0,39245	0,39247	0,0032	0,009
Jenaer Einschm.	0,54606	0,54610	0,54614	0,0120	0,021
Thüringer Glas	0,60887	0,60893	0,60899	0,0090	0,015
Jenaer Nr. 16^{III}	0,83196	0,83203	0,83210	0,0071	0,009
Jenaer 223	0,85267	0,85277	0,85287	0,0161	0,019
Jenaer 59^{III}	0,91758	0,91763	0,91768	0,0141	0,015
Cöln-Ehrenf. Kl.	1,00564	1,00572	1,00580	0,0120	0,013
Thüringer Glas	1,42253	1,42266	1,42279	0,0410	0,029

1) Hr. Dr. Schott hatte die Freundlichkeit mich hinsichtlich dieses Werthes auf die in seiner Arbeit Wied. Ann. **51**. p. 742 unter Nr. 35 berechneten Zahlen zu verweisen.

Meine Meinung geht natürlich nicht dahin, dass die letzte Ziffer in den Angaben der Radien zumal für die grösseren Querschnitte Sicherheit hat; da die Rechnungen sämmtlich mit einer Rechenmaschine ausgeführt wurden, hat die Beibehaltung der letzten Ziffer doch die Genauigkeit der Resultate vergrössert, ohne die Arbeit zu vermehren.

§ 7. *Mittheilung der bei der letzten Beobachtungsreihe erhaltenen Steighöhen des reinen Wassers in mittleren Trommelumgängen für Temperaturen zwischen 6° und 30° C. und ihre Reduction auf Millimeter.*

Ich theile zunächst in den Gruppen, in denen die Beobachtungen angestellt wurden, die 5—6 Minuten nach Einstellung der Contactlinie auf die an jedem Rohr durch einen kleinen Theilstrich markirte Stelle erhaltenen definitiven Steighöhen in mittleren Trommelumgängen mit, rechts davon in Klammern stehen die direct abgelesenen (also noch nicht reducirten) Angaben des Thermometers t (aus Jenaer Glas), welches die Temperatur der umgebenden Luft in der Nachbarschaft der Beobachtungsröhre angiebt. Diese Lufttemperatur dürfte in 5—6 Minuten von der Temperatur des Meniscus nicht allzuweit entfernt liegen. Die aus je drei beobachteten Steighöhen im Mittel erhaltene Steighöhe entspricht der Temperatur des Meniscus, wie sie gleichfalls durch Mittelnahme der darüber stehenden Temperaturen erhalten ist, darunter stehen die auf absolute Millimeter reducirten Steighöhen.

Ueber jedem Beobachtungssatze, wie er zur Bestimmung der Oberflächenspannung für eine bestimmte Temperatur angestellt wurde, steht die Angabe der noch unreducirten Temperatur des äusseren Wasserniveaus t', wie sie ein zweites mit dem vorigen nahezu gleiches Thermometer aus Jenaer Glas angab, und wie sie durch die § 2 erwähnten Mittel sehr nahe und für die Zwecke der Beobachtung in völlig ausreichender Weise unverändert erhalten werden konnte, daneben die Beobachtungstage und die Reductionsangabe eines mittleren Schraubenumganges auf Millimeter für die in Betracht kommende Temperatur.

$t' = 6{,}20^0$ (26. u. 27. März 1895), 1 Trommelumgang = 0,50277 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223III	Jena 59III			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
35,85 (6,10)	55,105 (6,00)	35,00 (6,02)	32,43 (5,98)	76,86 (5,96)	103,98 (5,98)	20,37 (6,03)	29,39 (6,02)	49,30 (6,02)
35,86 (6,18)	55,11 (6,18)	34,97 (6,18)	32,43 (6,06)	76,92 (6,06)	104,08 (6,10)	20,36 (6,12)	29,43 (6,14)	49,31 (6,14)
35,85 (6,16)	55,12 (6,14)	34,96 (6,16)	32,43 (6,18)	76,92 (6 17)	104,12 (6,18)	20,36 (6,05)	29,44 (6,14)	49,31 (6,16)
35,853	55,112	34,977	32,43	76,90	104,06	20,363	29,42	49,307
18,026 mm (6,15°)	27,709 mm (6,11°)	17,585 mm (6,12°)	16,305 mm (6,07°)	38,663 mm (6,06°)	52,318 mm (6,09°)	10,238 mm (6,07°)	14,791 mm (6,10°)	24,790 mm (6,11°)

$t' = 10{,}20^0$ (27. u. 28. März 1895), 1 Trommelumgang = 0,50280 mm.

Jena Norm.	Jen. Einschm.	Jena 223III	Jena 59III			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
35,58 (10,06)	54,66 (10,30)	34,63 (10,12)	32,17 (10,00)	76,33 (10,22)	103,28 (10.00)	20,24 (10,18)	29,24 (10,16)	48,98 (10,16)
35,55 (10,22)	54,71 (10,06)	34,68 (10,16)	32,13 (10,20)	76,33 (10.06)	103,27 (10,20)	20,20 (10,24)	29,24 (10,22)	48,94 (10,16)
35,56 (10,22)	54,72 (10,00)	34,65 (10,20)	32,18 (10,16)	76,33 (10,16)	103,14 (10,20)	20,18 (10,10)	29,25 (10.10)	48,99 (10,10)
35,563	54,697	34,653	32,16	76,33	103,23	20,207	29,243	48,97
17,881 mm (10,17°)	27,502 mm (10,12°)	17,424 mm (10,16°)	16,170 mm (10,12°)	38.379 mm (10,15°)	51,904 mm (10,13°)	10,160 mm (10,14°)	14,703 mm (10,16°)	24,622 mm (10,14°)

$t' = 12{,}60^0$ (29. März 1895), 1 Trommelumgang = 0,50282 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223III	Jena 59III			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
35,41 (12,60)	54,46 (12,60)	34,51 (12,60)	32,05 (12,60)	76,00 (12,60)	102,86 (12,60)	20,11 (12,56)	29,09 (12,58)	48,74 (12,60)
35,41 (12,70)	54,46 (12,58)	34,53 (12,62)	32.00 (12,60)	76,03 (12,63)	102,79 (12,62)	20,11 (12,70)	29,10 (12,50)	48,74 (12,50)
45,41 (12,60)	54,49 (12,64)	34,56 (12,62)	32,01 (12,62)	75,96 (12,62)	102,75 (12.58)	20,07 (12,60)	29,08 (12,60)	48,74 (12,56)
35,41	54,47	34,533	32,02	75,997	102,80	20,097	29,09	48,74
17,805 mm (12,63°)	27,389 mm (12,61°)	17,364 mm (12,61°)	16,100 mm (12,61°)	38,213 mm (12,62°)	51,690 mm (12,60°)	10,105 mm (12,62°)	14,627 mm (12,56°)	24,507 mm (12,55°)

$t' = 15{,}20^0$ (30. März 1895), 1 Trommelumgang = 0,50284 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}		Jena 59^{III}		Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
35,22 (15,00)	54,12 (15,20)	34,31 (15,24)	31,83 (15,18)	75,64 (15,04)	102,35 (15,00)	19,99 (15,04)	28,94 (15,16)	48,45 (15,20)
35,27 (15,20)	54,18 (15,16)	34,28 (15,24)	31.84 (15,04)	75,65 (15,24)	102,42 (15,00)	20,01 (15,16)	28,95 (15,20)	48,47 (15,26)
35,25 (15,16)	54,18 (15,18)	34,36 (15,20)	31,86 (15,16)	75,65 (15,22)	102,37 (15,36)	20,02 (15,24)	28,96 (15,20)	48,47 (15,20)
35,247	54,16	34,317	31,843	75,647	102,38	20,007	28,95	48,468
17,724 mm (15,12°)	27,234 mm (15,18°)	17,256 mm (15,23°)	16,012 mm (15,19°)	38,038 mm (15,17°)	51,481 mm (15,15°)	10,060 mm (15,15°)	14,557 mm (15,19°)	24,369 mm (15,22°)

$t' = 17{,}60^0$ (31. März, 1. April 1895), 1 Trommelumgang = 0,50285 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}		Jena 59^{III}		Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
35,05 (17,60)	53,91 (17,42)	34.21 (17,56)	31,71 (17,38)	75,29 (17,60)	101,64 (17,40)	19,89 (17,76)	28,80 (17,20)	48,23 (17,57)
35.07 (17,50)	53.91 (17,70)	34,24 (17,40)	31,73 (17,50)	75,27 (17,70)	101,90 (17,60)	19,94 (17,40)	28,79 (1 ,60)	48,19 (17,60)
35,08 (17,60)	53,91 (17,58)	34,22 (17,58)	31 64 (17,58)	75,35 (17,44)	101,83 (17,60)	19.93 (17,58)	28.83 (17,60)	48,26 (17,62)
35,067	53,91	34,233	31,693	75,303	101,79	19,92	28,807	48,227
17,634 mm (17,57°)	27,109 mm (17,57°)	17,214 mm (17,51°)	15,937 mm (17,49°)	37,866 mm (17,58°)	51,185 mm (17,53°)	10,017 mm (17,58°)	14,486 mm (17,47°)	24,251 mm (17,60°)

$t' = 20{,}20^0$ (2. April 1895), 1 Trommelumgang = 0,50287 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}		Jena 59^{III}		Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
34,89 (20,22)	53,68 (20,18)	34.08 (20,14)	31,57 (20,30)	74,93 (20,20)	101,33 (20,20)	19,83 (20,22)	28,67 (20,22)	48,01 (20,22
34,92 (20,22)	53,67 (20 20)	34,00 (20,18)	31,52 (20,30)	74,90 (20,30)	101,34 (20,22)	19,82 (20,20)	28,68 (20,22)	48,03 (20,20
34,91 (20,26)	53,64 (20,30)	34,03 (20,22)	31,57 (20,16)	74,93 (20,20)	101,38 (20,20)	19,80 (20,20)	28,69 (20,20)	48,00 (20,20
34,907	53,663	34,037	31,553	74,92	101,35	19,817	28,68	48,013
17,554 mm (20,23°)	26,986 mm (20,23°)	17,117 mm (20,18°)	15,867 mm (20,25°)	37,675 mm (20,28°)	50,966 mm (20,21°)	9,966 mm (20,21°)	14,423 mm (20,21°)	24,145 mm (20,21°)

$t' = 22{,}60^0$ (3. April 1895), 1 Trommelumgang = 0,50288 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}	Jena 59^{III}			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
34,76 (22,58)	53,44 (22,57)	33,79 (22,60)	31,42 (22,58)	74,61 (22,60)	100,97 (22,60)	19,74 (22,58)	28,56 (22,60)	47,78 (22,70)
34,73 (22,62)	53,42 (22,60)	33,86 (22,58)	31,42 (22,60)	74,57 (22,60)	100,94 (22,60)	19,75 (22,58)	28,58 (22,60)	47,80 (22,60)
34,76 (22,60)	53,41 (22,56)	33,88 (22,60)	31,43 (22,56)	74,60 (22,60)	100,93 (22,60)	19,70 (22,58)	28,55 (22,60)	47,80 (22,60)
34,75	53,423	33,843	31,423	74,593	100,947	19,73	28,563	47,793
17,475 mm (22,60°)	26,865 mm (22,58°)	17,019 mm (22,59°)	15,802 mm (22,58°)	37,511 mm (22,60°)	50,764 mm (22,60°)	9,922 mm (22,58°)	14,364 mm (22,60°)	24,034 mm (22,63°)

$t' = 25{,}20^0$ (4. April 1895), 1 Trommelumgang = 0,50289 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}	Jena 59^{III}			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
34,57 (25,20)	53,16 (25,26)	33,74 (25,22)	31,26 (25,10)	74,23 (25,20)	100,47 (25,22)	19,67 (25,24)	28,45 (25,10)	47,55 (25,10)
34,56 (25,26)	53,12 (25,20)	33,70 (25,20)	31,25 (25,20)	74,22 (25,18)	100,43 (25,12)	19,63 (25,22)	28,40 (25,30)	47,55 (25,20)
34,60 (25,00)	53,14 (25,20)	33,70 (25,10)	31,28 (25,00)	74,23 (25,22)	100,45 (25,20)	19,67 (25,30)	28,41 (25,10)	47,57 (25,16)
34,577	53,14	33,713	31,263	74,227	100,45	19,657	28,42	47,557
17,388 mm (25,15°)	26,724 mm (25,22°)	16,954 mm (25,17°)	15,722 mm (25,10°)	37,328 mm (25,20°)	50,515 mm (25,18°)	9,885 mm (25,25°)	14,292 mm (25,17°)	23,916 mm (25,15°)

$t' = 30{,}20^0$ (5. April 1895), 1 Trommelumgang = 0,50292 mm.

Jena Norm.	Jena Einschm.	Jena 223^{III}	Jena 59^{III}			Thüringen	Ehrenfeld	Thüringen
34,24 (30,16)	52,67 (30,18)	33,38 (30,26)	30,97 (30,18)	73,56 (30,16)	99,54 (30,18)	19,45 (25,18)	28,12 (25,10)	47,10 (25,10)
34,23 (30,20)	52,63 (30,22)	33,37 (30,22)	30,91 (30,30)	73,49 (30,20)	99,56 (30,18)	19,45 (25,22)	28,12 (25,20)	47,05 (25,20)
34,23 (30,20)	52,61 (30,22)	33,35 (30,20)	30,86 (30,18)	73,46 (30,20)	99,54 (30,20)	19,43 (25,20)	28,12 (25,20)	47,08 (25,20)
34,233	52,637	33,367	30,913	73,503	99,547	19,443	28,12	47,077
17,215 mm (30,19°)	26,472 mm (30,21°)	16,781 mm (30,23°)	15,547 mm (30,22°)	36,966 mm (30,19°)	50,064 mm (30,19°)	9,778 mm (30,20°)	14,142 mm (30,17°)	13,676 mm (30,17°)

§ 8. *Die aus der letzten Beobachtungsreihe nach § 6 und § 7 folgenden Werthe der Capillarconstanten a^2 des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 6^0 und 30^0 C.*

In den folgenden Tabellen sind die nach der bekannten Formel:

$$a^2 = r\,h\left(1 + \frac{1}{3}\left(\frac{r}{h}\right) - 0{,}1288\left(\frac{r}{h}\right)^2\right)$$

berechneten Werthe der Capillaritätsconstanten a^2 in (mm^2) zusammengestellt. Die Reihenfolge der Werthe entspricht der Ende § 6 angegebenen Reihe der nach der Querschnittsgrösse geordneten Röhren, sie beginnt mit dem engsten Rohr aus Jenaer Glas 59^{III} und schliesst mit dem weitesten Rohr aus Thüringer Glas. An der Spitze jeder Reihe sind die noch nicht reducirten Wassertemperaturen und neben jeder Capillarconstante links die Steighöhen in Millimetern, rechts die noch nicht reducirten Lufttemperaturen wiederholt.

Unter jeder Reihe stehen die Mittel der an den einzelnen Röhren erhaltenen Werthe der Capillarconstanten, ihnen entspricht die Temperatur des Meniscus, wie sie aus Mittelnahme der Lufttemperaturen erhalten ist. Bei diesen Mittelnahmen ist aber nicht jedes Rohr mit gleichem Gewicht in die Rechnung aufgenommen. Das engste Rohr, auf welches sich der Anfang jeder Reihe bezieht, ist entsprechend meinen Auseinandersetzungen § 3 nur mit dem einfachen Gewicht behandelt, die beiden folgenden Röhren, für welche die Genauigkeit der Steighöhenbestimmung sich mit der Genauigkeit der Querschnittsbestimmung decken mag, sind mit dem doppelten Gewicht in Rechnung gezogen. Das folgende vierte Rohr (Thüringer Glas) war das, welches längs der Contactlinie uneben abbrach, also eine verhältnissmässig nur unsichere Querschnittsbestimmung zuliess, auch von dem fünften Rohr (Jenaer Normalglas) war nach den § 6 mitgetheilten Messungen die Querschnittsbestimmung nicht so sicher, wie bei den anderen Röhren, hier beginnen die Steighöhen auch bereits klein und daher relativ unsicher zu werden. Ich habe daher vom vierten Rohre an den Werthen wieder nur das einfache Gewicht beigelegt. Das letzte Rohr (Thüringer Glas) habe ich bei der Mittelnahme überhaupt ausgeschlossen — hier ist die Steighöhe bereits so gering, dass die angewandte Formel für a^2

nicht ausreichen dürfte — in der That blieben sämmtliche Werthe a^2 für dieses weiteste Rohr mit einer Ausnahme unter dem Mittelwerth.

$t' = 6{,}20°$			$t' = 10{,}20°$		
h	a^2	t	h	a^2	t
52,318	15,214	6,09	51,904	15,094	10,13
38,663	15,223	6,06	38,379	15,112	10,15
27,709	15,229	6,11	27,502	15,116	10,12
24,790	15,216	6,11	24,622	15,114	10,14
18,026	15,223	6,15	17,881	15,103	10,17
17,585	15,232	6,12	17,424	15,095	10,16
16,305	15,235	6,07	16,170	15,112	10,12
14,791	15,201	6,10	14,703	15,114	10,16
10,238	(15,202)	6,07	10,160	(15,091)	10,14
	15,223	6,10		15,109	10,14

$t' = 12{,}60°$			$t' = 15{,}20°$		
h	a^2	t	h	a^2	t
51,690	15,032	12,60	51,481	14,972	15,15
38,213	15,047	12,62	38,038	14,979	15,17
27,389	15,055	12,61	27,234	14,971	15,18
24,507	15,044	12,55	24,369	14,961	15.22
17,805	15,040	12,63	17,724	14,973	15.12
17,364	15,044	12,61	17,256	14,952	15,23
16,100	15,048	12,61	16,012	14,967	15,19
14,627	15,038	12,56	14,557	14,968	15,19
10,105	(15,013)	12,62	10,060	(14,949)	15,15
	15,045	12,60		14,969	15,18

$t' = 17{,}60°$			$t' = 20{,}20°$		
h	a^2	t	h	a^2	t
51,185	14,886	17,53	50,966	14,823	20,21
37,866	14,912	17,58	37,675	14,837	20,23
27,109	14,903	17,57	26,986	14,836	20,23
24,251	14,889	17,60	24,145	14,825	20,21
17,634	14,898	17,57	17,554	14,832	20,23
17,214	14,917	17,51	17,117	14,835	20,18
15,937	14,898	17,49	15,867	14,835	20,25
14,486	14,897	17,47	14,423	14,834	20,21
10,017	(14,888)	17,58	9,966	(14.815)	20,21
	14,902	17,55		14,833	20,22

$t' = 22{,}60°$			$t' = 25{,}20°$		
h	a^2	t	h	a^2	t
50,764	14,764	22,60	50,515	14,692	25,18
37,511	14,772	22,60	37,328	14,701	25,20
26,865	14,770	22,58	26,724	14,693	25,22
24,034	14,758	22,63	23,916	14,686	25,15
17,475	14,767	22,60	17,388	14,694	25,15
17,019	14,752	22,59	16,954	14,697	25,17
15,802	14,775	22,58	15,722	14,702	25,10
14,364	14,775	22,60	14,292	14,703	25,17
9,922	(14,753)	22,58	9,885	(14,701)	25,25
	14,768	22,60		14,696	25,18

	$t' = 30{,}20^0$	
h	a^2	t
50,064	14,561	30,19
36,966	14,559	30,19
26,472	14,556	30,21
23,676	14,541	30,17
17,215	14,551	30,19
16,781	14,550	30,23
15,547	14,541	30,22
14,142	14,552	30,17
9,778	(14,549)	30,20
	14,553	30,20

§ 9. *Mittheilung der bei einer früheren Beobachtungsreihe erhaltenen Steighöhen des reinen Wassers in Millimetern für Temperaturen zwischen 0^0 und 40^0 und der daraus folgenden Werthe der Capillarconstanten des reinen Wassers.*

Die folgenden Resultate beziehen sich auf Beobachtungen, die vor den § 7 mitgetheilten Beobachtungen angestellt waren. Sie tragen insbesondere für Temperaturen von ca. 15^0 an noch nicht die Sicherheit der Temperaturbestimmung, welche später erreicht wurde. An Stelle des Platindrahtes war hier der Versuch gemacht durch Wärmeleitung längs eines dicken Kupferdrahtes den Wärmeverlust zu decken, der durch Verdunstung der Flüssigkeit eintritt. Als Wärmequelle diente ein Bunsenbrenner, der eine Stelle des erwähnten Kupferdrahtes erhitzte. Es kam dadurch einmal in die Temperaturbestimmung der Umgebung eine gewisse Unsicherheit (trotz natürlich angewandter Wärmeschirme), andererseits hatte ich es durch diese Vorrichtung lange nicht in dem Maasse wie später in der Gewalt, die Temperatur des Niveaus auf constanter Höhe zu erhalten.

Auch habe ich bei dieser früheren Beobachtungsreihe in der Mehrzahl der Fälle nicht 5—6 Minuten vor Messung der Steighöhe gewartet, und man wird annehmen können, dass in vielen Fällen für die Temperatur des Meniscus noch nicht der volle Ausgleich mit der Temperatur der Umgebung stattgefunden hatte.

Aus allen diesen Gründen glaube ich mich in der Wiedergabe der jetzt in Betracht kommenden Beobachtungsresultate auf die Mittheilung der Mittelwerthe der Steighöhen aus den drei bis vier angestellten Einzelbeobachtungen von vorn herein

beschränken zu können. Die Anlage der Tabellen ist genau dieselbe wie § 8.

$t' = 0{,}24°$

h	a^2	t
52,92₂	15,389	0,12
39,08₂	15,387	0,08
28,00₇	15,391	0,05
25,08₆	15,395	0,20
18,20₃	15,370	0,08
17,74₆	15,367	0,07
16,48₄	15,399	0,07
14,97₆	15,388	0,20
10,35₆	(15,369)	0,22
	15,386	0,10

$t' = 2{,}53°$

h	a^2	t
52,70₈	15,327	2,60
38,99₃	15,353	2,53
27,86₂	15,318	2,63
24,98₁	15,332	2,68
18,11₉	15,300	2,57
17,66₆	15,300	2,60
16,40₉	15,330	2,54
14,92₁	15,333	2,75
10,31₁	(15,305)	2,51
	15,326	2,61

$t' = 5{,}15°$

h	a^2	t
52,51₆	15,271	5,09
38,76₂	15,262	5,05
27,78₈	15,272	4,99
24,89₂	15,278	5,07
18,05₉	15,250	5,08
17,60₇	15,250	4,97
16,36₁	15,287	4,97
14,86₇	15,279	5,07
10,26₃	(15,238)	5,07
	15,268	5,03

$t' = 7{,}60°$

h	a^2	t
52,15₈	15,167	7,63
38,62₄	15,208	7,62
27,62₄	15,183	7,61
24,72₇	15,178	7,63
17,95₃	15,162	7,60
17,51₇	15,174	7,62
16,27₃	15,206	7,62
14,77₂	15,183	7,57
10,20₃	(15,152)	7,60
	15,181	7,61

$t' = 10{,}22°$

h	a^2	t
51,86₉	15,084	10,18
38,40₉	15,124	10,16
27,50₈	15,120	10,18
24,62₂	15,114	10,23
17,87₅	15,098	10,17
17,42₂	15,083	10,17
16,19₀	15,130	10,18
14,69₂	15,103	10,20
10,15₇	(15,087)	10,23
	15,110	10,17

$t' = 12{,}39°$

h	a^2	t
51,68₅	15,031	12,36
38,20₄	15,044	12,35
27,36₃	15,041	12,35
24,50₇	15,044	12,34
17,81₀	15,044	12,34
17,33₂	15,016	12,35
16,10₀	15,048	12,35
14,61₇	15,028	12,33
10,11₇	(15,031)	12,35
	15,038	12,35

$t' = 15{,}11°$

h	a^2	t
51,46₆	14,968	15,00
38,06₀	14,987	14,94
27,22₉	14,968	14,90
24,39₈	14,978	14,99
17,72₀	14,970	14,88
17,26₈	14,963	14,88
16,03₁	14,985	14,94
14,54₇	14,957	14,98
10,05₇	(14,945)	14,98
	14,973	14,93

$t' = 17{,}57°$

h	a^2	t
51,20₀	14,890	17,46
37,83₉	14,901	17,48
27,07₈	14,885	17,44
24,25₂	14,890	17,47
17,61₆	14,882	17,43
17,18₃	14,890	17,47
15,94₆	14,907	17,48
14,47₉	14,889	17,47
10,01₂	(14,881)	17,48
	14,892	17,46

$t' = 20{,}07^0$		
h	a^2	t
50,946	14,817	20,14
37,615	14,813	20,12
26,929	14,804	20,14
24,128	14,815	20,06
17,498	14,781	20,00
17,083	14,805	20,12
15,841	14,810	20,08
14,387	14,797	20,09
9,952	(14,795)	20,08
	14,806	20,10

$t' = 25{,}10^0$		
h	a^2	t
50,505	14,689	25,06
37,308	14,691	25,08
26,708	14,682	25,08
23,922	14,690	25,13
17,375	14,683	25,07
16,942	14,686	25,07
15,692	14,674	25,08
14,267	14,677	25,10
9,878	(14,691)	25,14
	14,684	25,08

$t' = 30{,}20^0$		
h	a^2	t
50,036	14,553	30,09
36,970	14,561	30,09
26,435	14,536	30,14
23,681	14,544	30,06
17,200	14,538	30,09
16,757	14,529	30,11
15,565	14,558	30,14
14,124	14,533	30,09
9,778	(14,541)	30,13
	14,545	30,10

$t' = 35{,}20^0$		
h	a^2	t
49,612	14,430	35,18
36,638	14,429	35,13
26,220	14,419	35,10
23,471	14,417	35,02
17,042	14,407	35,03
16,574	14,373	35,24
15,414	14,420	35,22
13,994	14,403	35,07
9,678	(14,406)	35,21
	14,415	35,12

$t' = 40{,}43^0$		
h	a^2	t
49,178	14,305	40,41
36,317	14,305	40,39
25,964	14,280	40,39
23,246	14,280	40,49
16,902	14,292	40,38
16,464	14,281	40,25
15,272	14,290	40,38
13,881	14,290	40,43
9,592	(14,285)	40,44
	14,291	40,38

§ 10. *Aufstellung der aus der Verbindung beider Beobachtungssätze sich für die Capillaritätsconstanten a^2 und die Oberflächenspannung T des reinen Wassers ergebenden wahrscheinlichen Werthe bei Temperaturen zwischen 0^0 und 40^0 C.*

In den folgenden Tabellen sind zunächst sämmtliche bisher unreducirt mitgetheilte Temperaturangaben der beiden nahezu gleichen Thermometer aus Jenaer Glas unter Rücksicht auf die Caliberfehler und die Nullpunktslage nach den Angaben der Landolt-Börnsein'schen Tabellen auf die Scala eines Wasserstoffthermometers reducirt.

Aus dem besseren § 8 mitgetheilten Beobachtungssatze ergeben sich dann folgende directe und abgeleitete Werthe für die Capillarconstante a^2:

Directe Werthe			Abgeleitete Werthe		
t'	t	a^2	t	a^2	Δ
6,05° C.	6,00° C.	15,223	6° C.	15,223	
10,00	9,99	15,109	10	15,109	114
12,40	12,43	15,045	12,5	15,043	66
15,01	14,99	14,969	15	14,969	74
17,41	17,34	14,902	17,5	14,898	71
20,00	19,99	14,833	20	14,833	65
22,38	22,35	14,768	22,5	14,764	69
24,97	24,92	14,696	25	14,694	70
29,96	29,96	14,553	30	14,552	142

Aus dem besonders für höhere Temperaturen schlechteren § 9 mitgetheilten Beobachtungssatze ergeben sich analog folgende directe und abgeleitete Werthe für die Capillaritätsconstante a^2:

Directe Werthe			Abgeleitete Werthe		
t'	t	a^2	t	a^2	Δ
0,17° C.	0,02° C.	15,386	0° C.	15,387	
2,43	2,52	15,326	2,5	15,326	61
5,00	4,93	15,268	5	15,266	60
7,43	7,49	15,181	7,5	15,181	85
10,00	10,02	15,110	10	15,110	71
12,19	12,18	15,038	12,5	15,028	82
14,92	14,74	14,973	15	14,965	63
17,38	17,25	14,892	17,5	14,884	81
19,87	19,87	14,806	20	14,802	82
24,87	24,82	14,685	25	14,680	122
29,96	29,86	14,545	30	14,541	141
34,95	34,89	14,415	35	14,412	129
40,16	40,06	14,291	40	14,293	119

In den folgenden Tabellen sind unter Verbindung der Resultate beider Beobachtungssätze die Werthe der Capillaritätsconstanten a^2 [mm^2] und der Oberflächenspannung T in conventionellem Maasse [mg/mm] und in absolutem Maasse [g/sec^2] zusammengestellt, welche auf Grund der vorliegenden Arbeit als wahrscheinlichste sich ergeben. Dem § 8 mitgetheilten Beobachtungssatze ist dabei naturgemäss ein grösseres Gewicht ertheilt; die Betrachtung der Differenzen Δ gebietet in diesem Satze für die Temperaturen 12,5° und 17,5° C. eine geringe Ausgleichung der Werthe, die für 12,5° auch in dem § 9 mitgetheilten Beobachtungssatz ihre Unterstützung findet. Eine

Ausgleichung der Werthe für Temperaturen zwischen 0° und 6° C. wurde wegen einer in der Nachbarschaft bei 4° möglicherweise stattfinden Anomalie vermieden; sie ist bekanntlich von Brunner und Wolf zum Gegenstand eines besonderen Studiums gemacht.

Ich habe es für zweckmässig gehalten, zwischen den *nominellen* und *wirklichen* Werthen der Oberflächenspannung zu unterscheiden. Die nominellen Werthe definire ich durch die Gleichungen $T' = a^2 D/2$ und $T' = a^2 Dg/2$, die wirklichen Werthe durch die Gleichungen $T = a^2(D - D')/2$ und $T = a^2(D - D')g/2$, hierin bedeutet D den Werth für die Dichte des Wassers, wie er nach den Beobachtungen von Thiesen, Scheel und Marek den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommen ist, D' den Werth für die Dichte der feuchten Luft, wie er den beobachteten Temperaturen und dem gerade vorhandenen Atmosphärendruck entspricht, g die Schwere für Königsberg 9,81437 [m/sec²].

Es scheint sich mir die Unterscheidung zwischen nominellen und wirklichen Werthen der Oberflächenspannung aus praktischen Gründen zu empfehlen. Einmal gipfelte bisher in der Regel die Bestimmung der Oberflächenspannung in den nominellen Werthen, und so können solche als praktische Vergleichswerthe eine Rolle spielen; sie können das um so mehr, als andererseits aus einer Bemerkung von Kundt[1]) folgt, dass gerade für Wasser diese nominellen Werthe sich in hohem Grade wegen ihrer Unabhängigkeit von dem wechselnden Atmosphärendruck und damit von der Dichte der feuchten Luft praktisch zu empfehlen scheinen.

Die wirklichen Werthe der Oberflächenspannung sind, wenn auch in geringem Grade, abhängig von dem wechselnden Atmosphärendruck; sie sind den Verhältnissen entsprechend, wie sie bei der Beobachtung vorlagen, für einen mittleren Atmosphärendruck von 750 mm berechnet worden.

---

1) A. Kundt. Wied. Ann. **12.** p. 547. 1881. Kundt gibt daselbst an, dass sich ihm als mittlere Abnahme der Oberflächenspannung T bei Wasser und Luft für die Druckzunahme von 1 Atm. der Werth 0,009 ergeben habe. Rechnet man nach, so findet man, dass dieser Werth sich gerade als Unterschied der nominellen und wirklichen Oberflächenspannung in meiner Terminologie ergiebt.

Die Capillaritätsconstanten und die nominellen Werthe der Oberflächenspannung des reinen Wassers für verschiedene Temperaturen.

t	D	a^2 [mm^2]	T [mg/mm]	T [g/sec^2]
0° C.	0,999874	15,387	7,693	75,50
2,5	0,999984	15,326	7,663	75,21
5	0,999992	15,266	7,633	74,91
6	0,999969	***15,223***	7,611	74,70
7,5	0,999906	***15,180***	7,589	74,48
10	0,999731	***15,109***	7,552	74,12
12,5	0,999471	***15,039***	7,515	73,76
15	0,999132	***14,969***	7,478	73,39
17,5	0,998719	***14,900***	7,440	73,02
20	0,998235	***14,833***	7,403	72,66
22,5	0,997685	***14,764***	7,365	72,28
25	0,997073	***14,694***	7,325	71,89
30	0,995674	***14,552***	7,245	71,10
35	0,99406	14,41	7,16	70,3
40	0,99233	14,29	7,09	69,6

Die wirklichen Werthe der Oberflächenspannung des reinen Wassers an der Grenze von feuchter Luft bei 750 mm Druck für verschiedene Temperaturen.

t	$D - D'$	T[mg/mm]	T[g/sec^2]
0° C.	0,99860	7,683	75,40
2,5	0,99872	7,653	75,11
5	0,99874	7,623	74,82
6	0,99873	***7,602***	***74,61***
7,5	0,99867	***7,580***	***74,39***
10	0,99850	***7,543***	***74,03***
12,5	0,99826	***7,506***	***73,67***
15	0,99793	***7,469***	***73,30***
17,5	0,99753	***7,432***	***72,94***
20	0,99706	***7,395***	***72,57***
22,5	0,99652	***7,356***	***72,20***
25	0,99592	***7,317***	***71,81***
30	0,99454	***7,236***	***71,02***
35	0,9930	7,15	70,2
40	0,9913	7,08	69,5

§ 11. *Mittheilung der aus zwei Beobachtungssätzen sich ergebenden Steighöhen des Toluol, Benzol und Anilin in Millimetern für die Temperaturen 12,5 und 17,5° C. und der daraus folgenden Werthe der Capillaritätsconstanten und Oberflächenspannungen.*

Im Folgenden theile ich die aus den § 2 mitgetheilten Gründen angestellten Beobachtungen an Toluol, Benzol und Anilin mit. Sämmtliche drei Flüssigkeiten waren für mich

mit dankenswerthem Entgegenkommen von der Firma Kahlbaum, Berlin, mit besonderer Sorgfalt eigens hergestellt. Das Benzol zeigte beim Erstarren keinen flüssigen Rückstand. Uebrigens würde, wenn z. B. Toluol durch Benzol in geringem Grade verunreinigt gewesen wäre, dieses für meine Zwecke keinen Nachtheil mit sich gebracht haben; aus den weiter unten angegebenen Resultaten geht nämlich hervor, wie nahe die Werthe für die Oberflächenspannung des Toluol und Benzol einander stehen.

Auf eine vollständige Mittheilung der einzelnen beobachteten Steighöhen glaube ich hier verzichten zu können, da diese Beobachtungen in Bezug auf die gestellte Aufgabe doch nur einen secundären Zweck hatten. Es ist mir für Toluol und Benzol in jeder Beziehung gelungen zwischen den Steighöhen bei den drei angestellten Beobachtungssätzen eine Uebereinstimmung zu erzielen, die zu den § 7 in extenso mitgetheilten Beobachtungen der Steighöhen des reinen Wassers ihr völliges Analogon hat. Die Beobachtungen sind bei zwei Temperaturen angestellt, um die Reduction auf vorgeschriebene Temperatur ausführen, überhaupt den Einfluss der Temperatur übersehen zu können.

Ich theile für Toluol und Benzol daher gleich die folgenden Tabellen mit, wie sie den § 8 und § 9 für Wasser aufgestellten Tabellen völlig gleichen. Bei der Berechnung der Mittelwerthe habe ich nur insofern eine Aenderung eintreten lassen, als vermöge der erheblich kleineren Steighöhen für das engste Rohr die § 3 auseinandergesetzten Gesichtspunkte hier nicht mehr zutrafen; entsprechend habe ich den aus den ersten drei engsten Röhren folgenden Werthen das doppelte Gewicht beigelegt, den folgenden vier das einfache Gewicht. Aus den § 8 mitgetheilten Gründen sind die aus den beiden letzten, weitesten Röhren folgenden Werthe bei der Mittelnahme überhaupt ausgeschlossen.

Auch für Toluol und Benzol liegen zwei gesonderte Beobachtungssätze vor, die in ihrer technischen Behandlung vollkommen den § 8 und § 9 bei Wasser mitgetheilten Sätzen entsprechen.

Toluol. Letzter Beobachtungssatz.

$t' = 12{,}60^0$			$t' = 17{,}60^0$		
h	a^2	t	h	a^2	t
23,375	6,813	12,60	23,042	6,717	17,53
17,238	6,816	12,60	17,005	6,724	17,44
12,313	6,821	12,57	12,130	6,722	17,75
10,992	6,814	12,60	10,835	6,718	17,67
7,913	6,805	12,58	7,799	6,710	17,60
7,708	6,805	12,56	7,615	6,722	17,65
7,137	6,816	12,63	7,047	6,733	17,52
6,453	[6,806]	12,60	6,360	[6,713]	17,61
4,356	[6,786]	12,63	4,298	[6,703]	17,48
	6,814	12,59		6,721	17,59

Toluol. Aelterer Beobachtungssatz.

$t' = 12{,}61^0$			$t' = 17{,}63^0$		
h	a^2	t	h	a^2	t
23,386	6,816	12,62	23,021	6,710	17,81
17,238	6,816	12,64	16,977	6,713	17,77
12,306	6,818	12,40	12,109	6,710	17,67
11,003	6,820	12,70	10,835	6,718	17,47
7,926	6,816	12,41	7,816	6,724	17,83
7,722	6,817	12,65	7,598	6,711	17,56
7,149	6,827	12,64	7,040	6,726	17,73
6,456	[6,809]	12,41	6,365	[6,718]	17,50
4,344	[6,767]	12,57	4,294	[6,697]	17,70
	6,818	12,57		6,715	17,71

Benzol. Letzter Beobachtungssatz.

$t' = 12{,}60^0$			$t' = 17{,}60^0$		
h	a^2	t	h	a^2	t
23,554	6,865	12,65	23,146	6,747	17,37
17,364	6,865	12,63	17,067	6,749	17,44
12,383	6,860	12,70	12,169	6,743	17,42
11,072	6,862	12,77	10,882	6,747	17,41
7,961	6,845 (?)	12,83	7,840	6,744	17,50
7,782	6,868	12,57	7,628	6,737	17,38
7,194	6,868	12,65	7,065	6,750	17,53
6,501	[6,849]	12,73	6,383	[6,736]	17,45
4,385	[6,828]	12,67	4,303	[6,710]	17,50
	6,862	12,68		6,746	17,43

Benzol. Aelterer Beobachtungssatz.

$t' = 12{,}60^0$		
h	a^2	t
23,546	6,863	12,65
17,404	6,881	12,64
12,398	6,868	12,72
11,092	6,875	12,60
7,980	6,861	12,70
7,782	6,868	12,72
7,205	6,878	12,70
6,523	[6,872]	12,58
4,395	[6,844]	12,59
	6,871	12,67

Für Anilin habe ich nur einen Beobachtungssatz angestellt. Ich habe schon § 2 mitgetheilt, dass Anilin nicht in völlig befriedigender Weise Glas benetzte. Um trotzdem einigermaassen brauchbare Resultate zu erhalten, musste die Beobachtung der Steighöhen beschleunigt werden. Es ist daraus erklärlich, dass weder die dreimal wiederholten Beobachtungen der einzelnen Steighöhen die befriedigende innere Uebereinstimmung aufwiesen, die mir bei Wasser, Toluol und Benzol entgegengetreten war, noch die in folgender Tabelle mitgetheilten Werthe a^2. Das engste Rohr gestattete bei der Zähigkeit des Anilin überhaupt keine brauchbare Beobachtung, der aus dem weitesten Rohr erhaltene Werth wurde ausgeschlossen, den anderen Werthen a^2 ein gleiches Gewicht beigelegt.

Anilin.

$t' = 12{,}58°$			$t' = 17{,}71°$		
h	a^2	t	h	a^2	t
—	—	—	—	—	—
22,487	8,856	12,25	22,196	8,762	16,57
16,157	8,921	12,27	16,066	8,872	17,44
14,874	8,874	12,01	14,258	8,804	16,57
10,380	8,860	12,27	10,265	8,764	17,25
10,105	8,851	12,27	10,010	8,768	16,87
9,389	8,885	12,18	9,289	8,794	16,70
8,491	8,861	11,90	8,413	8,783	16,73
5,762	[8,807]	11,90	5,716	[8,742]	17,38
	8,87	12,15		8,79	16,88

Ich gehe jetzt zur Aufstellung der aus der Verbindung beider Beobachtungssätze zunächst für die Capillaritätsconstante a^2 folgenden Werthe und reducire die Temperaturangaben dabei wieder auf die Scala des Wasserstoffthermometers:

Toluol.

Directe Werthe			Abgeleitete Werthe	
t'	t	a^2	t	a^2
12,43° C.	12,42° C.	6,814	12,5°	6,813
17,39	17,38	6,721	17,5	6,719
12,44	12,40	6,818	12,5	6,816
17,42	17,50	6,715	17,5	6,715

Benzol.

Directe Werthe			Abgeleitete Werthe	
t'	t	a^2	t	a^2
12,43	12,51	6,862	12,5	6,862
17,39	17,22	6,746	17,5	6,739
12,43	12,50	6,871	12,5	6,871

Anilin.

Directe Werthe			Abgeleitete Werthe	
t'	t	a^2	t	a^2
12,41	11,98	8,87	12,5	8,87
17,50	16,67	8,79	17,5	8,78

Die Verbindung der Resultate beider Beobachtungssätze mit Verleihung eines grösseren Gewichtes der zuerst aufgeführten Beobachtungssätze ergiebt folgende Werthe der Capillaritätsconstanten a^2 in [mm^2] und der nominellen Oberflächenspannung T' in conventionellem Maass [mg/mm] und in absolutem Maass [g/sec^2] als wahrscheinlichste:

Toluol.

t	D	a^2 [mm^2]	T' [mg/mm]	T' [g/sec^2]
12,5° C.	*0,86964*	*6,813*	2,962	29,07
17,5	*0,86512*	*6,719*	2,906	28,52

Benzol.

t	D	a^2 [mm^2]	T' [mg/mm]	T' [g/sec^2]
12,5° C.	*0,88701*	*6,864*	3,044	29,86
17,5	*0,88173*	*6,739*	2,971	29,16

Anilin.

t	D	a^2 [mm^2]	T' [mg/mm]	T' [g/sec^2]
12,5° C.	*1,0272*	*8,87*	4,55	44,7
17,5	*1,0228*	*8,78*	4,49	44,1

Für die Aenderung des aus dem ersten Beobachtungssatz bei Benzol für 12,5° C. folgenden Werthes $a^2 = 6{,}862$ in $a^2 = 6{,}864$ war abgesehen von dem höheren Werth des zweiten Beobachtungssatzes die Beachtung des der Steighöhe 7,961 mm entsprechenden ausnahmsweise niedrigen Werthes $a^2 = 6{,}845$ (?) maassgebend. Die angegebenen Werthe für die Dichte des Toluol, Benzol und Anilin für die Temperaturen 12,5 und 17,5 sind aus eigens dazu angestellten, sehr sorgfältig durchgeführten pyknometrischen Messungen hervorgegangen. Es ergab sich aus Messungen an zwei verschiedenen Pyknometern für:

Toluol bei	12,44° C.	D = 0,86969
	17,40°	0,86521
Benzol bei	12,44°	0,88707
	17,40°	0,88183
Anilin bei	12,44°	1,02723
	17,40°	1,02293

Auf die Angabe der wirklichen Oberflächenspannungswerthe T für Toluol, Benzol und Anilin glaube ich hier verzichten zu sollen, da die Werthe ja nur die Rolle von Ver-

gleichswerthen spielen sollen, und da mir die Kenntniss der Dampfdichte des Toluol und Benzol für die Temperaturen 12,5° und 17,5° C. unbekannt war.

§ 12. *Zusammenstellung einiger allgemeiner Bemerkungen und Folgerungen.*

1. Ein eingehenderes Studium der vorliegenden Arbeit wird zweckmässig mit der von mir vor einem Jahre veröffentlichten Arbeit: „Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern" zu verbinden sein. Erst nachdem die Einflusslosigkeit der verschiedenen Glassorten auf die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in meiner vorigen Arbeit exact festgestellt war, empfahl es sich die vorliegende umfangreichere Arbeit zu unternehmen. Sie bestätigt von neuem die Thatsache der Einflusslosigkeit angewandter Glassorten, wenigstens ist es mir auf Grund der an verschiedenen Gläsern bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen und in dieser Arbeit mitgetheilten Werthen trotz der erreichten grossen Genauigkeit nicht gelungen, einen Einfluss dieser Art aufzudecken, wie ihn Quincke[1]) behauptet hat.

2. Dank der Genauigkeit, welche das Zeiss'sche Objectschraubenmikrometer für die Ausmessung der Röhrenquerschnitte zuliess, folgt aus meinen Beobachtungen in voller Uebereinstimmung mit der Theorie eine Unabhängigkeit der Werthe der Capillaritätsconstanten und Oberflächenspannungen von der Grösse der Röhrenquerschnitte innerhalb der durch Theorie und Beobachtung gegebenen Grenzen. Einen besonderen Werth für die Dicke der Wandschicht, an der die Flüssigkeit emporsteigt, anzunehmen, um eine Uebereinstimmung mit der Theorie zu erzielen, wie das in meinen ältesten Arbeiten vorgenommen wurde, ist also nicht nöthig.

Dass für zu grosse Querschnitte die Formel

$$a^2 = \pi h\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{r}{h}\right) + 0{,}129\left(\frac{r}{h}\right)^2\right)$$

zu kleine Werthe a^2 liefert, liegt in der Unzulänglichkeit der Formel, nicht in der Unzulänglichkeit der theoretischen Grundlage. Wenn andererseits zu kleine Querschnitte

1) G. Quincke, Wied. Ann. 52. p. 1. 1894.

bweichende Werthe a^2 zu liefern scheinen, ist zu berück-
ichtigen, dass die Theorie ganz wesentlich leichte Verschieb-
arkeit der Contactlinie zur Voraussetzung hat. Es war von
her Aufgabe der Beobachtungskunst zur Bestimmung physi-
alischer Constanten in den instrumentellen Anordnungen ge-
chickte Grössenverhältnisse zu wählen. Die Grenzen für diese
ind in meinen vorliegenden Beobachtungen der capillaren
teighöhen enthalten.

Hr. Quincke und die Mehrzahl der Physiker, welche
isher die Methode der capillaren Steighöhen zum Gegenstand
ires Studiums gemacht haben, haben, ohne dass sie dafür
Gründe anführten, stets mit zu engen Röhren beobachtet.
Versuche mit solchen mögen immerhin den Gegenstand eines
tudiums für sich bilden. Zu unmittelbaren Schlüssen auf
ie Oberflächenspannung erscheinen sie weniger geeignet.

3. Ein Fortschritt der gegenwärtigen Arbeit besteht darin,
ass dem Umstand genügend Rechnung getragen ist, dass die
'emperatur des Meniscus die Oberflächenspannung bedingt
nd nicht die Temperatur der gehobenen Flüssigkeitssäule
der des Niveaus. Diese Thatsache gibt für die Zweckmässig-
eit der physikalischen Bezeichnung Oberflächenspannung einen
euen Beleg. Wenn den Werthen dieser Arbeit bei 20,2° C.

$a^2 = 14{,}83\,[\mathrm{mm^2}]$ $T' = 7{,}40\,[\mathrm{mg/mm}]$ bez. $72{,}7\,[\mathrm{g/sec^2}]$

ie Werthe:

$a^2 = 14{,}79$ $T' = 7{,}38$ bez. $72{,}5$

us der vor einem Jahre veröffentlichten Arbeit gegenüber-
tehen, so ist diese Differenz dadurch vollständig erklärt, dass
üher die Temperatur der Niveaus in Rechnung gezogen
urde, welche sich bei 20° infolge der Verdunstung um 1°
iefer als die Zimmertemperatur hielt.

Lord Rayleigh[1]) hat nach der sog. Rippenmethode als
)berflächenspannung des reinen Wassers bei 18° $T = 74{,}0\,[\mathrm{g/sec^2}]$
rhalten. Meine Beobachtungen geben für diese Temperatur
bgekürzt den Werth 73,0 [g/sec²]. Ob diese geringe Differenz
inen tieferen Grund hat etwa darin, dass die Methode der
teighöhen statischer, die Rippenmethode kinetischer Natur

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. Nov. 1890. p. 396.

ist, mag dahin gestellt bleiben. Jedenfalls verdient der Grad der Uebereinstimmung der Werthe nach so verschiedenen Methoden Beachtung gegenüber den erheblich davon abweichenden grösseren Quincke'schen Werthen.

Die von mir erhaltenen Werthe a^2 sind im Durchschnitt um $^1/_2$ Proc. grösser als die von Brunner angegebenen Werthe.

4. Meine Beobachtungen beziehen sich *nicht* auf luftfreies Wasser. Die Beobachtungen mit luftfreiem Wasser wären mit praktischen Schwierigkeiten erheblicher Art verbunden gewesen, auf welche ich um so weniger glaubte eingehen zu dürfen, als ein etwa dadurch zu erwartender Gewinn in keinem Verhältniss zu den dann aufzuwendenden Anstrengungen gestanden hätte. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist nicht zu befürchten, dass durch meine Beschränkung auf Beobachtungen mit luftgesättigtem Wasser eine Unbestimmtheit in die von mir gewonnenen Werthe der Oberflächenspannung hineinkommt.

Eine Reihe von Beobachtern hat sich die Vorstellung gebildet, dass luftgesättigtes Wasser höhere Werthe der Oberflächenspannung gibt, als luftfreies Wasser. Diese Vorstellung steht in Widerspruch mit sehr exact ausgeführten Beobachtungen von Kundt,[1]) nach denen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten an der Grenze von Gasen mit Zunahme des Druckes und damit mit Zunahme der Absorption abnimmt. Die Beobachtungen, auf Grund deren die Forscher sich jene irrige Vorstellung gebildet, finden ihre naturgemässe Erklärung in der Manipulation des Auskochens des Wassers. Wie es kommen mag, dass dann die Benetzbarkeit eine nicht mehr vollkommene ist, und dass damit der Schein einer Erniedrigung der Werthe der Oberflächenspannung hervorgerufen wird, glaube ich in meiner vorjährigen Arbeit vollkommen klar gestellt zu haben, und wird es hier nicht nöthig sein noch einmal darauf zurückzukommen.

Damit in Zusammenhang steht die Thatsache, dass überhaupt die Benetzbarkeit des Glases bei kaltem Wasser grösser wie bei warmen Wasser ist; eine Wahrnehmung, welche sich mir während der vorliegenden Beobachtungen wiederholt aufdrängte.

1) Kundt, Wied. Ann. **12.** p. 538. 1881.

Endlich wäre noch darauf hinzuweisen, dass bei der Berechnung der Oberflächenspannungswerthe (§ 10) vorausgesetzt wurde, dass sich die Dichte des luftfreien Wassers bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen nicht wesentlich von der Dichte des Wassers unterscheidet, welches Luft gelöst enthält. Diese Voraussetzung ist z. B. auch 1870 der ersten Nummer der metronomischen Beiträge von W. Förster zu Grunde gelegt worden. Sollte sich diese Voraussetzung durch spätere Beobachtungen als nicht ganz zutreffend erweisen, so wird man nachträglich die berechneten Oberflächenspannungswerthe corrigiren können.

Königsberg i. Pr., 13. Juli 1895.

4. *Ueber die Condensation von Dämpfen; von Mathias Cantor.*

(Habilitationsschrift.)

---

§ 1. Gesättigte Dämpfe gehen in den flüssigen Zustand über, entweder indem die Condensation im Innern der Dampfmasse auftritt und kleine Tröpfchen — *Nebel* — entstehen, oder die Dämpfe schlagen sich als *Thau* an der flüssigen oder festen Begrenzung des Dampfes nieder. Die Nebelbildung ist in der letzten Zeit namentlich von R. v. Helmholtz[1]) studirt worden und diese Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass eine Nebelbildung ohne Anwesenheit fester Staubtheilchen überhaupt gar nicht stattfindet. Dann aber hat man es in allen Fällen, wo Dämpfe sich verflüssigen, mit einer Condensation an festen oder flüssigen Theilen zu thun und der Unterschied der beiden Erscheinungen besteht nur darin, dass die *Nebelbildung* an *äusserst kleinen* Partikeln, die *Thaubildung* aber an *ausgedehnten* flüssigen oder festen Flächen stattfindet. Ob und welchen Einfluss die Natur dieser Flächen auf die Condensation von Dämpfen hat, ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Der Zustand „*gesättigter Dampf*“ kann dadurch charakterisirt werden, dass eine kleine Druckvermehrung bei constanter Temperatur oder aber eine kleine Temperaturverminderung bei constantem Druck eine theilweise Verflüssigung zur Folge hat. Der so definirte Druck wird *Sättigungsdruck* des Dampfes, die entsprechende Temperatur *Sättigungstemperatur* genannt. Damit diese Definitionen vollständig werden, muss noch hinzugefügt werden, dass der Dampf in Berührung bleibt mit der Flüssigkeit, welche ihn aussendet, streng genommen sogar vollständig von ihr eingeschlossen wird. Denn hat, wie im Folgenden gezeigt werden

---

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 508. 1886.

soll, die Natur der Fläche, an welcher die Condensation stattfindet, Einfluss auf dieselbe, so werden Temperatur und Druck, bei welchen dieser Vorgang stattfindet, im allgemeinen verschieden sein von der Sättigungstemperatur bez. vom Sättigungsdruck.

Die Temperatur, bez. der Druck, bei welchen die Condensation stattfindet, sollen im Folgenden als *Thautemperatur* bez. *Thaudruck* bezeichnet werden. Diese Grössen werden verschiedene Werthe haben für verschiedene Flächen, und nur, wenn die Condensation an der den Dampf aussendenden Flüssigkeit selbst stattfindet, mit der Sättigungstemperatur und dem Sättigungsdruck zusammenfallen.

§ 3. Die Thautemperatur wird in der Weise bestimmt, dass eine in einem Dampfraume befindliche Fläche soweit abgekühlt wird, dass Condensation eintritt. Dabei wird der die Fläche berührende Dampf auch auf die Temperatur der Fläche gebracht, während sein Druck unverändert bleibt. Wie die weitere Untersuchung lehrt, sind es die *Capillarconstanten* der Fläche, welche mit der Thautemperatur im Zusammenhang stehen und weil diese Grössen nur für Flüssigkeiten mit Sicherheit bestimmbar sind, so soll die theoretische Betrachtung an den Fall geknüpft werden, dass der Dampf einer Flüssigkeit sich auf der Oberfläche einer anderen, welche mit der ersten nicht mischbar sei, condensire — etwa Wasserdampf auf Quecksilber. Im übrigen sind die Folgerungen von dieser speciellen Annahme unabhängig.

Es sei also eine Quecksilberfläche umgeben von Wasserdampf, dessen Druck unverändert erhalten wird, man soll die Temperatur bestimmen, bei welcher die Thaubildung eintritt. Zu dem Ende werde folgender umkehrbarer Kreisprocess ausgeführt: Der Dampf wird aus seinem Anfangszustande auf die Thautemperatur gebracht und auf die Fläche niedergeschlagen. Die condensirte Schicht wird unter Leistung capillarer Arbeit entfernt, mit Flüssigkeit gleicher Temperatur vereinigt, aus welcher dann der anfängliche Dampf umkehrbar wieder hergestellt wird.

Bezeichnen $p_0\, v_0\, \vartheta_0$ Druck, specifisches Volumen und Temperatur des Dampfes im Anfangszustand, v_1 das Volumen desselben beim Drucke p_0 und der Thautemperatur ϑ, so

erfordert die umkehrbare Verwandlung des Dampfes pro Gewichtseinheit aus dem ersten in den zweiten Zustand, während der *isothermen* Aenderung eine *Arbeit*

$$R\,\vartheta_0 \log \frac{v_1}{v_0} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}}$$

und ist bei der Temperatur ϑ_0 eine *gleich grosse Wärmemenge* abzuleiten.

$\varkappa$ bedeutet das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, R die Gasconstante.

Vom Dampf wird dabei angenommen, was sich in ähnlichen Fällen als zulässig erwiesen hat, dass er den Gasgesetzen folgt.

In der darauf folgenden *adiabatischen* Veränderung wird die *Arbeit*

$$c_v(\vartheta_0 - \vartheta)$$

abgegeben, wo c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bezeichnet.

Bei constanter Temperatur und Druck ϑ und p_0 wird nun der Dampf über der Fläche condensirt, wobei dem System die *Arbeit*

$$p_0 v_1$$

zugeführt wird.

Durch die Condensation wird die auf dem Quecksilber befindliche Wasserschichte, deren Dicke mit n bezeichnet werde. vermehrt um dn. Dieser Zuwachs soll entfernt und mit Wasser von der gleichen Temperatur vereinigt werden. Die Arbeit, welche zu dieser Verwandlung auf umkehrbarem Wege erforderlich ist, kann durch Capillarconstanten ausgedrückt werden.

Es seien t_1 und t_{12} die Spannungen an der freien Oberfläche des Wassers und an der Berührungsfläche desselben mit dem Quecksilber. Dieselben werden von n abhängig sein, so lange

$$n < l,$$

wo l die Wirkungsweite bezeichnet. Wird nun die Schicht dn entfernt, so erhalten die Spannungen die Werthe

$$t_1 - \frac{\partial t_1}{\partial n}\,dn \quad \text{und} \quad t_{12} - \frac{\partial t_{12}}{\partial n}\,dn.$$

Zur Bildung einer Fläche von der Spannung t und der Grösse O ist die Arbeit tO erforderlich, daher entspricht der Ueberführung der Schichte dn einer *Arbeit*:

$$-O\frac{\partial}{\partial n}(t_1 + t_{12})\,dn.$$

$sO\,dn$ gibt das Gewicht der entfernten Schicht, also auch das des condensirten Dampfes an, wenn s das specifische Gewicht des niedergeschlagenen Wassers ist. Nun muss noch aus Wasser von der Temperatur ϑ Dampf vom Anfangszustand hergestellt werden.

Bezeichnen p und v Druck und Volumen des bei der Temperatur ϑ gesättigten Dampfes, so wird bei Bildung der Gewichtseinheit desselben die *Arbeit*

$$pv$$

abgegeben.

Während der Condensation des Dampfes an der Fläche, dann bei der Ueberführung des flüssigen Wassers und bei der Verdampfung des letzteren bleibt die Temperatur constant $= \vartheta$ und sei eine Wärme λ zugeführt worden. Schliesslich ist noch der Dampf zu transformiren von $pv\vartheta$ zum Anfangszustand $p_0 v_0 \vartheta_0$ zu bringen.

Für die *isotherme* Verwandlung gibt dies eine *Arbeit*:

$$R\vartheta \log \frac{v_0}{v}\left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}}$$

und eine gleich grosse *Wärmemenge* von der Temperatur ϑ; und für die *adiabatische* Veränderung eine *Arbeit*:

$$c_v(\vartheta - \vartheta_0).$$

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze gelangt man dann zu den folgenden zwei Gleichungen:

$$p_0 v_1 - \frac{1}{s}\frac{\partial}{\partial n}(t_1 + t_{12}) + \lambda - pv = 0$$

$$\frac{\lambda}{\vartheta} + R\log\frac{v_1}{v_0}\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}} + R\log\frac{v_0}{v}\left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^{\frac{1}{\varkappa-1}} = 0.$$

Da nun:

$$p_0 v_1 = p v = R \vartheta,$$

so folgt

$$\frac{\partial}{\partial n}(t_1 + t_{12}) = - s R \vartheta \log \frac{p}{p_0}.$$

Durch diesen Ausdruck ist die Thautemperatur ϑ in ihrer Abhängigkeit von den Capillarconstanten gegeben, denn p ist als Druck des *gesättigten* Dampfes nur Function derselben.

Ist z. B. auch im Anfangszustande, welcher durch $p_0 v_0 \vartheta_0$ charakterisirt wurde, der Dampf *gesättigt*, und benutzt man für die Expansion des Dampfes eine der bekannten Formeln, etwa die von Bertrand, nach welcher

$$p = G\left(\frac{\vartheta - \lambda}{\vartheta}\right)^{50},$$

worin λ und G Constanten sind, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial n}(t_1 + t_{12}) = - 50 R \vartheta \log \frac{\vartheta_0 (\vartheta - \lambda)}{\vartheta (\vartheta_0 - \lambda)},$$

worin ausser den Capillargrössen nur noch die Thautemperatur vorkommt.

Für die hier zu ziehenden Schlüsse eignet sich indess der Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial n}(t_1 + t_{12}) = - s R \vartheta \log \frac{p}{p_0}$$

auch unmittelbar.

In demselben sind die Grössen $s \vartheta p$ von der Dicke der condensirten Schicht n abhängig.

Durch Integration nach n erhält man

$$\Big| t_1 + t_{12} \Big|_0^l = - R \int_0^l s \vartheta \log \frac{p}{p_0} d n.$$

Aus dem Begriff der Wirkungssphäre folgt, dass für $n = l$ die Wasserschicht dieselben Eigenschaften annimmt, wie Wasser in beliebig dicken Schichten. Daher hat $t_1 + t_{12}$ an der oberen Grenze den Werth $T_1 + T_{12}$, wo T_1 die Spannung einer freien Wasserfläche, T_{12} die an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bedeutet.

Für $n = 0$ aber wird $t_1 + t_{12}$ übergehen in die Spannung der freien Quecksilberoberfläche.

Es folgt demnach:

$$T_1 + T_{12} - T_2 = - R \int_0^l s\,\vartheta \log \frac{p}{p_0}\, dn.$$

Dieser Ausdruck soll nun für den Fall, wo auch im Anfangszustande der Dampf *gesättigt* ist, angewendet werden.

Da s, ϑ, l *wesentlich positive* Grössen sind, $\log(p/p_0)$ in dem Integrationsintervall sein Zeichen nicht ändert, p und p_0 aber mit den zugehörigen Temperaturen wachsen und abnehmen, so folgt daraus, wenn

$$T_1 + T_{12} - T_2 < 0, \text{ dass } \vartheta > \vartheta_0,$$
$$T_1 + T_{12} - T_2 > 0, \text{ dass } \vartheta < \vartheta_0.$$

$T_1 + T_{12} - T_2 \lessgtr 0$ entscheidet aber, ob die eine Flüssigkeit sich auf der anderen ausbreitet oder nicht. Wir können daher den Satz aussprechen:

Die Thautemperatur an Flächen, auf welchen sich die den Dampf aussendende Flüssigkeit ausbreitet, ist höher, an Flächen, auf welchen sich jene ausbreitet, aber tiefer als die Sättigungstemperatur.

§ 4. Die gefundene Gleichung

$$T_1 + T_{12} - T_2 = - R \int_0^l s\,\vartheta \log \frac{p}{p_0}\, dn$$

kann dazu dienen, um l zu bestimmen. Zwar sollte zur exacten Berechnung die Abhängigkeit der Grössen $s\,\vartheta\,p$ von n gegeben sein, während diese nicht bekannt ist. Indess kann in erster Annäherung die Function unter dem Integral in eine Potenzreihe nach n entwickelt werden, von welcher nur das lineare Glied beibehalten werden soll.

Setzt man demgemäss:

$$s\,\vartheta \log \frac{p}{p_0} = a + b\,n,$$

so wird für $n = 0$

$$a = s_1\,\vartheta_1 \log \frac{p_1}{p_0},$$

wo durch den Index 1 die Werthe der betreffenden Grössen unmittelbar an der Fläche, an welcher die Condensation stattfindet, bezeichnet sind.

Für $n=l$ soll die Schicht die Dicke erreichen, bei welcher der Einfluss der Fläche verschwindet, daher wird dann

$$p = p_0,$$

somit

$$O = a + b\,l,$$

woraus dann folgt

$$T_1 + T_{12} - T_2 = -\frac{R\,s_1\,\vartheta_1}{2}\,.\,l\,.\log\frac{p_1}{p_0},$$

oder wenn man das specifische Gewicht des Dampfes

$$\sigma_1 = \frac{p_1}{R\,\vartheta_1}$$

einführt,

$$T_1 + T_{12} - T_2 = -\frac{l}{2}\,\frac{s_1 p_1}{\sigma_1}\log\frac{p_1}{p_0}.$$

Hierin bedeutet ϑ_1 die Temperatur, bei welcher die Condensation eben beginnt, p_1 den Sättigungsdruck des Dampfes bei dieser Temperatur, p_0 den bei der Temperatur ϑ_0.

s_1 ist streng genommen unbestimmt, man wird aber dafür wohl das gewöhnliche specifische Gewicht einsetzen dürfen, insbesondere, wenn, wie in dem experimentell untersuchten Fall, die specifischen Gewichte der zwei Flüssigkeiten nicht sehr voneinander abweichen. Sind demnach die Capillarconstanten bekannt, so braucht nur noch die Thautemperatur ϑ_1 beobachtet zu werden, um l berechnen zu können.

§ 5. Bei der experimentellen Ausführung hat man indess noch auf einen Umstand zu achten. Kühlt man eine Fläche in Berührung mit einem Dampf ab, so wird die Condensation des letzteren erst sichtbar, wenn der Beschlag eine verhältnissmässig grosse Dicke erreicht hat. Nun würde schon eine auf der Fläche befindliche Schicht von der Dicke der Wirkungsweite genügen, um die Thautemperatur der Sättigungstemperatur gleich zu machen; schon diese äusserst dünne Schicht würde den Einfluss der Substanz, an welcher die Condensation stattfindet, verdecken.

Dies Verhalten wird indess nur in dem Fall stören, wenn die Condensation an einer Fläche stattfindet, auf welcher sich die Flüssigkeit, welche den Dampf aussendet, ausbreitet. Denn dann wird die Thautemperatur *höher* liegen als die

Sättigungstemperatur, mit der fortschreitenden Condensation die Schichtdicke wachsen, die Thautemperatur daher abnehmen und sobald die Dicke der Schicht gleich dem Wirkungsradius geworden ist, würde oberhalb der Sättigungstemperatur die Condensation nicht fortschreiten können. Oberhalb der Sättigungstemperatur kann demnach die Schicht nur eine Dicke gleich dem Wirkungsradius erreichen und die Beobachtung derselben wird jedenfalls bedeutende Schwierigkeiten verursachen. Ganz anders aber verhält es sich, wenn die den Dampf aussendende Flüssigkeit sich *nicht* auf der Fläche ausbreitet. Denn dann liegt die Thautemperatur *tiefer* als die Sättigungstemperatur, man wird die Fläche abkühlen müssen, um an ihr Condensation zu bewirken. Mit der wachsenden Dicke der Schicht wird auch die Thautemperatur wachsen und infolgedessen wird die Condensation an der bis zu einer tieferen Temperatur abgekühlten Fläche weiter fortschreiten. Ist daher einmal die Condensation eingeleitet, so werden sich bei constanter Temperatur Schichten von wahrnehmbarer Dicke abscheiden.

Die nunmehr zu beschreibenden Versuche bestätigen das, was im Vorstehenden über die Condensation der Dämpfe entwickelt worden ist.

Die Condensation eines Dampfes an einer Fläche, auf welcher sich die condensirte Flüssigkeit *nicht* ausbreitet, wurde *direct* untersucht, und zwar Wasserdampf auf Petroleum.

Aus der beobachteten Thautemperatur wurde in der angegebenen Weise der Radius der Wirkungssphäre berechnet. Es ergab sich Uebereinstimmung mit den Werthen, welche für diese Grösse nach ganz anderen Methoden gefunden worden sind.

Wenn sich die condensirte Flüssigkeit auf der Fläche ausbreitet, steht der directen Beobachtung die oben erwähnte Schwierigkeit entgegen.

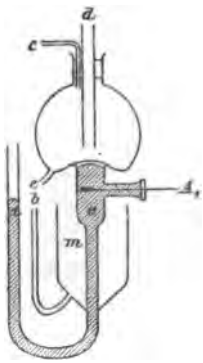
Dagegen lässt sich eine andere Folgerung der Theorie leicht prüfen. Die Spannung der Oberfläche muss in diesem Fall durch die condensirte Schichte *vermindert* werden. Es wurde nun die Capillarconstante des Quecksilbers bestimmt, erst in Luft, dann in Dämpfen von Flüssigkeiten, welche sich auf dem Quecksilber ausbreiten.

Obgleich die Temperatur des Quecksilbers um einige

Grade höher war als die Sättigungstemperatur des Dampfes, wurde doch eine sehr beträchtliche Abnahme der Oberflächenspannung beobachtet, woraus auf die von der Theorie verlangte Condensation *oberhalb* der Sättigungstemperatur geschlossen werden kann.

§ 6. Zur Bestimmung der Thautemperatur des Wasserdampfes auf Petroleum diente der hier abgebildete Apparat.

Das Rohr *a* wurde mit Quecksilber gefüllt, bis die Kuppe über das Glas sich erhob. Auf die Kuppe wurde etwas Petroleum gebracht, sodass dieses eine dünne Schichte auf der Quecksilberoberfläche bildete. An das Rohr war seitlich ein Stück angesetzt zur Aufnahme des Thermometers A_1, und war die Anordnung so getroffen, dass dieses möglichst nahe an die Oberfläche zu liegen kam. Dadurch sollte zunächst bewirkt werden, dass die Temperatur an der Oberfläche wesentlich mit der Angabe des Thermometers übereinstimmte, sodann aber wird die Beobachtung des Beschlages von condensirtem Wasser durch die spiegelnde Quecksilberfläche bedeutend erleichtert. Natürlich ist die Petroleumschicht so dick, dass ein Einfluss des darunter befindlichen Quecksilbers gänzlich ausgeschlossen ist. Das Rohr *a* war umgeben von einem Mantel *m*, in welchen Aether gebracht wurde, der dann durch Durchleiten von Luft, die aus einem Gasometer mit gut regulirbarem Hahn durch die Röhre *b* eintrat, langsam abgekühlt werden konnte. Oben war das Rohr *a*, wie die Figur zeigt, kugelähnlich aufgeblasen und mit einem Halse versehen, durch welchen in einen Kork eingepasst die zwei Röhren *c* und *d* führten. Durch das Röhrchen *e* konnte das Quecksilber, wenn die Oberfläche erneuert werden sollte, abfliessen. Die Röhre *c* stand mit einer Saugpumpe in Verbindung, während *d* an das zur Sättigung der Luft mit Wasserdampf bestimmte System angeschlossen werden konnte. Um die Petroleumfläche mit Wasserdampf von bekanntem Druck und Temperatur in Berührung zu bringen, wurde nämlich Luft



¼ natürl. Grösse.

durch d gesaugt, welche sich vorher vollständig mit Wasserdampf gesättigt hatte. Zu dem Ende ging der Luftstrom zuerst durch eine Sprengel'sche Flasche, dann einen Winkler'schen Absorptionsapparat (Schlangenrohr), schliesslich eine Absorptionsröhre, welche ein Thermometer (A_0) enthielt. Sämmtliche Absorptionsgefässe waren mit destillirtem Wasser entsprechend gefüllt. Das Thermometer A_0 gab dann die Temperatur und damit den in der Formel vorkommenden Druck p_0 des Dampfes an.

Um jede Störung durch Staub zu vermeiden, war ein 20 cm langes, mit Wasser gefülltes Rohr den Absorptionsapparaten vorgelegt. Die Stärke des Durchsaugens hat einen erheblichen Einfluss auf die Bildung des Beschlages, indem sich dieser früher bei starken als bei schwachem Saugen zeigt — es erklärt sich dies wohl durch die beim Saugen an der Fläche entstehende Verdichtung.

Da die Rechnung *ruhenden* Dampf voraussetzt, so können natürlich nur die bei *ganz schwachem* Saugen gefundenen Werthe maassgebend sein.

Wenn so durch das Saugen eine kleine Unsicherheit bedingt wird, so bietet dagegen das angewandte Verfahren den Vortheil, immer genügend Wasserdampf an die Fläche zu bringen und so das *plötzliche* Auftreten des Beschlages zu begünstigen, während bei statischen Beobachtungen durch die verhältnissmässig langsame Diffusion des Dampfes dies mehr allmählich erfolgt. Auch der Umstand, dass das Thermometer A_1, so nahe es auch an die Oberfläche gebracht wurde, doch nicht exact die Temperatur derselben, sondern die tiefer gelegenen Stellen angiebt, bedingt einen Fehler. Indess konnte dieser durch entsprechend langsames Abkühlen sehr verkleinert werden. Die Beobachtung wurde in der Weise angestellt, dass zunächst, wenn alles bei derselben Temperatur war, der Wasserdampf durch längere Zeit — etwa eine Viertelstunde — durchgesaugt wurde. Dann wurde das Quecksilber um etwa 1^0 abgekühlt und bei dieser Temperatur wieder eine Viertelstunde constant erhalten, während immer ein schwacher Strom der mit Dampf gesättigten Luft unterhalten wurde. So wurde fortgefahren, bis auf dem Petroleum der Beschlag des condensirten Wassers sich zeigte. Das Mittel aus den

beiden letzten Ablesungen des Thermometers A_1 wurde als Thautemperatur angesehen.

Wenn diese Beobachtungen aus den besprochenen Gründen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit haben können, so wird diese doch hinreichen, um eine *angenäherte* Berechnung der Wirkungsweite zu gestatten, und dies um so mehr, als bei den gewählten Verhältnissen ein Fehler in der Bestimmung der Temperaturdifferenz $\vartheta_1 - \vartheta_0$ nur einen etwa gleich grossen procentischen Fehler in l bedingt.

Folgende Zusammenstellung gibt die Versuchsergebnisse:

I.

Von $3^h\,20$—$3^h\,35$ zeigte das Thermometer A_1: 21,0° C.,
„ „ „ „ A_0: 21,2° C. kein Beschlag
„ $3^h\,35$—$3^h\,50$ „ „ „ A_1: 19,0° C.,
„ „ „ A_0: 21,2° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ A_1: 18,0° C. } bildete sich der
„ „ A_0: 21,3° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 18{,}5°$.

II.

Von 5^h—$5^h\,15$ zeigte das Thermometer A_1: 21,0° C.,
„ „ „ „ A_0: 21,3° C. kein Beschlag
„ $5^h\,15$—$5^h\,30$ „ „ „ A_1: 19,6° C.,
„ „ „ A_0: 21,3° C. kein Beschlag
„ $5^h\,30$—$5^h\,45$ „ „ „ A_1: 18,3° C.,
„ „ „ A_0: 21,2° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ A_1: 17,0° C. } bildete sich der
„ „ A_0: 21,2° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 17{,}6°$.

NB. Die Abkühlung geschah etwas zu rasch.

III.

Von 6^h—$6^h\,15$ zeigte das Thermometer A_1: 21,3° C.,
„ „ „ „ A_0: 21,0° C. kein Beschlag
„ $6^h\,15$—$6^h\,30$ „ „ „ A_1: 19,0° C.,
„ „ „ A_0: 21,0° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ A_1: 17,5° C. } bildete sich der
„ „ A_0: 21,0° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 18{,}2°$.

IV.

Von 7^h—$7^h\,15$ zeigte das Thermometer A_1: 21,2° C.,
„ „ „ „ A_0: 21,3° C. kein Beschlag
„ $7^h\,15$—$7^h\,30$ „ „ „ A_1: 18,5° C.,
„ „ „ A_0: 21,3° C. kein Beschlag
Bei der Abkühlung auf „ „ A_1: 17,0° C. } bildete sich der
„ „ A_0: 21,2° C. } Beschlag
$\vartheta_1 = 17{,}8°$.

Im Mittel entsprach demnach bei Wasserdampf einer Sättigungstemperatur von 21,2° an einer Petroleumfläche die Thautemperatur von 18,0°.

Aus diesen Zahlen lässt sich nun die Wirkungsweite berechnen. Es wurde gefunden:

$$l = \frac{2(T_1 + T_{12} - T_2)}{p_1} \cdot \frac{\sigma_1}{s} \cdot \frac{1}{\log \frac{p_0}{p_1}}.$$

Nach Quincke[1]) ist:

$T_1 = 8{,}25$ mg-Gew./mm
$T_{12} = 3{,}83$ „
$T_2 = 3{,}23$ „

Nach Magnus und Regnault[2]):

$p_0 = 18{,}7$ mm Quecksilber
$p_1 = 15{,}3$ „
$\sigma_1 = 15{,}2 \cdot 10^{-6}$
$s = 1$

Hieraus folgt

$$l = 6{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ Millimeter.}$$

Aus Beobachtungen von Randwinkeln fand Quincke[3]) für diese Grösse im Mittel:

$$50 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Reinold und Rücker[4]) bestimmten die Dicke der schwarzen Stellen von Seifenlamellen zu

$$7{,}2 - 14{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Ebenso findet Drude[5]) für diese Dicke $(2l)$ $17 \cdot 10^{-6}$ mm.

Oberbeck[6]) untersuchte sehr dünne Metallschichten und bestimmte die Grenzdicke, deren weitere Verminderung eine Aenderung der electromotorischen Kraft zur Folge hat. Diese Grenzdicke ergab sich für

Zn $= 2{,}65 \cdot 10^{-6}$ mm
Cd $= 1{,}73 \cdot 10^{-6}$ „
Cu $= 0{,}63 \cdot 10^{-6}$ „

1) Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 1. 1870.
2) Kohlrausch, Prakt. Physik.
3) Quincke, Pogg. Ann. **137.** p. 402. 1869.
4) Reinold u. Rücker, Proc. Roy. Soc. **35.** p. 149. 1883.
5) Drude, Wied. Ann. **43.** p. 158. 1891.
6) Oberbeck, Wied. Ann. **31.** p. 337. 1887.

Schreber[1]) fand für diese Grenze bei

$$Pb(OH) = 4{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$
$$Mn(OH)_4 = 2{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ „}$$

§ 7. Um den Einfluss von Dämpfen auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers zu untersuchen, bediente ich mich der von mir[2]) angegebenen Methode des Maximaldruckes kleiner Tropfen. Bei dieser wird die Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung ermittelt werden soll, aus der oberen Oeffnung einer vertical stehenden, scharfkantigen Capillarröhre herausgepresst und der grösste Druck, welcher hierbei ausgeübt werden kann, an einem offenen Wassermanometer beobachtet. Die Capillare befindet sich in einem weiteren Glasrohr, in welches abwechselnd reine Luft und mit Dämpfen von Benzol und Amylalkohol gesättigte Luft eingeleitet wurde. Berechnung und Ausführung der Versuche geschah im übrigen ganz in der l. c. angegebenen Weise, sodass ich mich darauf beschränken kann, dorthin zu verweisen und im Folgenden nur die beobachteten Maximaldrucke in Millimeter Wasser (H) und die berechneten Oberflächenspannungen (α) angebe.

Das Quecksilber für diese Versuche wurde zwar mit heisser Schwefelsäure behandelt, doch nicht der äusserste Grad von Reinheit angestrebt.

Zunächst wurde die Oberflächenspannung des Quecksilbers in *reiner Luft* ermittelt.

Es ergab sich

$H = 138{,}94$ mm $\quad \alpha = 45{,}23$ mg-Gew./mm.

In Luft, welche bei *21° C. mit Benzoldampf* gesättigt war, während das Quecksilber eine Temperatur von 23° C. hatte, fand ich

$H = 128{,}64$ mm $\quad \alpha = 42{,}06$ mg-Gew./mm.

Die Dämpfe wurden durch *reine Luft* verdrängt, worauf gefunden wurde

$H = 136{,}92$ mm $\quad \alpha = 44{,}78$ mg-Gew./mm.

1) Schreber, Wied. Ann. **36.** p. 662. 1889.
2) Cantor, Wied. Ann. **47.** p. 399. 1892.

Als die Luft mit Dämpfen von *Amylalkohol bei 19° C.* gesättigt war und das Quecksilber 22,5° C. hatte, wurde:

$$H = 125{,}50 \text{ mm} \qquad \alpha = 41{,}04 \text{ mg-Gew./mm.}$$

In *reiner Luft* nahm dann die Oberflächenspannung wieder zu und es ergab sich:

$$H = 136{,}10 \text{ mm} \qquad \alpha = 44{,}51 \text{ mg-Gew./mm.}$$

Diese Resultate können wohl als experimenteller Nachweis für die Condensation *oberhalb* der Sättigungstemperatur angesehen werden.

Noch eine weitere Consequenz der Theorie konnte durch den Versuch geprüft werden. In einem Dampf, dessen Flüssigkeit sich auf Quecksilber ausbreitet, soll die Oberflächenspannung desselben bei der Sättigungstemperatur von dem Werthe T_2, welchen sie an reiner Luft hat, herabsinken auf $T_1 + T_{12}$.

Der Versuch ergab in der That ziemlich angenähert diesen Werth. Es wurde in den Raum, in welchem sich der Quecksilbertropfen ausbildet, etwas Benzol gebracht, natürlich so, dass der Tropfen selbst mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kommen konnte.

In der so erzeugten Atmosphäre gesättigten Dampfes zeigte die Oberflächenspannung den Werth

$$40{,}48 \text{ mg-Gew./mm.}$$

Nun hatte ich gefunden[1]):

$$\begin{aligned} T_{12} &= 34{,}83 \text{ mg-Gew./mm} \\ T_1 &= \underline{2{,}995} \quad \text{„} \\ T_{12} + T_1 &= 37{,}825 \quad \text{„} \end{aligned}$$

Die Abweichung zwischen dem beobachteten und berechneten Werth erklärt sich wohl daraus, dass die Theorie den endlichen *Gleichgewichtszustand* voraussetzt, dessen Eintritt jedenfalls längere Zeit beansprucht, da der Dampf nur durch Diffusion an die Fläche gelangt, während der Tropfen sich zwar allmählich, aber doch in verhältnissmässig kurzer Zeit ausbildet.

---

1) Cantor, l. c. p. 418.

Derselbe Versuch, mit Aether ausgeführt, ergab eine Verminderung der Oberflächenspannung von etwa 30 Proc. Den bedeutenden Einfluss, welchen Dämpfe auf die Capillarconstante des Quecksilbers auszuüben vermögen, habe ich auch dadurch beobachten können, dass ich Blasen von reiner und mit Dämpfen gesättigter Luft im Quecksilber erzeugte.

Aus der hier nachgewiesenen Condensation von Dämpfen oberhalb der Sättigungstemperatur erklärt sich die Schwierigkeit, *reine* Flächen von Substanzen herzustellen, welche grosse Oberflächenspannung haben. Denn für eine solche Fläche wird schon die gewöhnliche Temperatur *Thautemperatur* der in Luft enthaltenen Dämpfe von Flüssigkeiten sein können, wenn nur deren Capillarconstante sehr klein ist. Diese Dämpfe schlagen sich an der Fläche nieder und geben Anlass zu jenen Störungen bei Capillarbeobachtungen, auf welche Quincke[1]) schon aufmerksam gemacht hat.

§ 8. Bei Bestimmung des Thaupunktes zu hygrometrischen Zwecken kann es von Nutzen sein, die im § 5 besprochenen Eigenthümlichkeiten der Condensation an Flächen zu beachten. Bei diesen Beobachtungen wird die Temperatur ermittelt, bei welcher eine *sichtbare* Wasserschicht sich auf einer Metallfläche niedergeschlagen hat; diese Temperatur wird als die Sättigungstemperatur des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes angesehen und von ihr auf Druck und Dichte desselben geschlossen. Wie gezeigt wurde, wird dies auch zu völlig richtigen Resultaten führen, solange die Hygrometerfläche vom Wasser benetzt wird, da die oberhalb der Sättigungstemperatur thatsächlich stattfindende Condensation nur eine *unwahrnehmbare* Schichte bewirkt und der *sichtbare* Beschlag eben auf einer Wasserhaut stattfindet.

Wird die Temperatur nur um ein geringes erhöht, über die, bei welcher der Beschlag sich bildete, so muss letzterer *sogleich* verschwinden, denn in diesem Falle ist jene Temperatur wirklich die Sättigungstemperatur des Dampfes.

Anders, wenn die Metallfläche fettig verunreinigt ist. Dann liegt der Thaupunkt *tiefer* als die Sättigungstemperatur; auf diese tiefere Temperatur musste das Hygrometer gebracht

1) Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 69. 1870.

werden, um die Condensation einzuleiten, die alsdann sogleich zu Schichten von sichtbarer Dicke fortschreitet. Die oberen Theile dieser Schichten aber sind so weit vom Metall entfernt, dass sie sich wie über Wasser befindliche verhalten; um sie zu verdampfen, muss bis zur *Sättigungstemperatur* erwärmt werden. Es wird also ein merklicher Unterschied bestehen zwischen der Temperatur, bei welcher der Beschlag eintritt und bei welcher er wieder verschwindet.

Dadurch ist eine einfache Regel für Thaupunktsbeobachtungen gegeben. Verschwindet der Beschlag bei derselben Temperatur, bei welcher er entstanden ist, dann gibt diese unmittelbar die Sättigungstemperatur des umgebenden Dampfes an. Besteht aber zwischen der Temperatur des Auftretens und Verschwindens eine Differenz, dann ist die Fläche des Hygrometers verunreinigt und die Temperatur, bei welcher der Beschlag *merklich verschwindet*, würde die Sättigungstemperatur angeben.

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass die Temperaturänderungen immer so langsam erfolgen, dass die Menge des condensirten Wassers ohne Einfluss bleibt.

§ 9. Lässt man sich von der Analogie leiten, welche sonst zwischen Dämpfen und Lösungen bestehen, so würde der Condensation von Dämpfen das Ausscheiden des Gelösten aus der Lösung entsprechen. Ueberträgt man nun das, was für den ersten Vorgang hier nachgewiesen wurde, auf den letzteren, so gelangt man zu einer einfachen Erklärung der „*Uebersättigung*“ von Lösungen.

Könnte man aus einer Lösung *jegliche* Inhomogenität entfernen, so sollte die der *Nebelbildung* entsprechende Ausscheidung im *Innern* gänzlich ausbleiben und diese *nur* an den *Grenzflächen* stattfinden.

Die Temperatur, bei welcher die Ausscheidung beginnt, würde von der Natur der Grenzflächen in ähnlicher Weise wie die Thautemperatur bedingt werden. Wasserdampf, allseits von fettigen Wänden begrenzt, wäre das einer übersättigten Lösung entsprechende Analogon.

In beiden Fällen würde man unter die Sättigungstemperatur abkühlen können, ohne dass eine Condensation, bez. Ausscheidung eintritt. Bringt man in Dampf einen

Wassertropfen, so erfolgt an diesem die Condensation, ebenso wie das Einbringen des Gelösten in die übersättigte Lösung die Ausscheidung veranlasst. Da es indess zweifelhaft ist, ob wir festen Körpern Oberflächenspannung zuschreiben dürfen, so kann diese Erklärung nur für den Fall der Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen angewendet werden.

Strassburg, Physik. Inst., Juli 1895.

5. *Theoretische Untersuchungen über elastische Körper; von Paul Glan.*

V. Theorie des Lichtes als Wellenbewegung der gewöhnlichen Körper.

Die Aenderungen der Vectoren der elastischen Kräfte $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$, welche infolge einer unendlich kleinen Gestaltsänderung eines unendlich kleinen Parallelepipeds eines elastischen Körpers eintreten, die durch die Werthe $t, m_1, \ldots, n_3$ der Temperatur und der Gestaltsvariabeln und deren Zunahmen dt, $dm_1, \ldots, dn_3$ während derselben bestimmt wird, sofern diese die Anfangs- und Endwerthe dieser Grössen bei der betrachteten unendlich kleinen Zustandsänderung charakterisiren, sind bisher nur in ihrer Abhängigkeit von den Zunahmen dt, $dm_1, \ldots, dn_3$ betrachtet worden. Es sind aber auch Erscheinungen bekannt, welche eine Abhängigkeit dieser Aenderungen der Vectoren der elastischen Kräfte bei einer Gestaltsänderung von der Zeit darthun, in der sie sich vollzieht. Die elastischen Kräfte, welche das Innere eines Elementes des Körpers auf seine Umgrenzung ausübt, können nur von seinem Zustande abhängen und können sich nicht ändern, wenn es in seinem augenblicklichen Zustande erhalten bleibt und von den es umgebenden Elementen des Körpers getrennt wird. Wir betrachten hier nur diejenigen Zustände desselben, bei denen es sich fortdauernd im Gleichgewichte unverändert erhält, wenn die äusseren und inneren Kräfte in einem Augenblicke im Gleichgewichte sind. Der augenblickliche Zustand eines einzelnen, von den angrenzenden getrennt gedachten Elementes, sofern er auf seine inneren elastischen Kräfte von Einfluss sein kann, wird dann nur durch die Werthe *seiner* Gestaltsvariabeln und Temperatur und ihrer sämmtlichen Theilableitungen nach der Zeit bestimmt. Es können dann $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ nur vector Functionen der Anfangswerthe derselben und ihrer Zunahmen während eines Zeittheilchens dt sein.

In derselben Weise wie früher kann dann $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$

in Ausdrücken, vermittels der Mac Laurin'schen Reihe für Quaternionen, bis zu den Gliedern mit den ersten Potenzen dieser Zunahmen in den Formen entwickelt werden:

$$\Delta\alpha_1 = \Delta'\alpha_1 + \Delta''\alpha_1 + \Delta'''\alpha_1 + \ldots + \Delta'_t\alpha_1 + \Delta''_t\alpha_1 + \Delta'''_t\alpha_1 + \ldots,$$
$$\Delta\alpha_2 = \Delta'\alpha_2 + \Delta''\alpha_2 + \Delta'''\alpha_2 + \ldots + \Delta'_t\alpha_2 + \Delta''_t\alpha_2 + \Delta'''_t\alpha_2 + \ldots,$$
$$\Delta\alpha_3 = \Delta'\alpha_3 + \Delta''\alpha_3 + \Delta'''\alpha_3 + \ldots + \Delta'_t\alpha_3 + \Delta''_t\alpha_3 + \Delta'''_t\alpha_3 + \ldots.$$

In diesen Gleichungen ist

$$\Delta'\alpha_1 = \mu'_1 dm_1 + \mu''_1 dm_2 + \mu'''_1 dm_3 + \nu'_1 dn_1 + \nu''_1 dn_2 + \nu'''_1 dn_3,$$
$$\Delta''\alpha_1 = \{\mu'_{1,2} D_t^2 m_1 + \mu''_{1,2} D_t^2 m_2 + \mu'''_{1,2} D_t^2 m_3 + \nu'_{1,2} D_t^2 n_1 + \nu''_{1,2} D_t^2 n_2 + \nu'''_{1,2} D_t^2 n_3\}\, dt,$$
$$\Delta'''\alpha_1 = \{\mu'_{1,3} D_t^3 m_1 + \mu''_{1,3} D_t^3 m_2 + \mu'''_{1,3} D_t^3 m_3 + \nu'_{1,3} D^3 n_1 + \nu''_{1,3} D_t^3 n_2 + \nu'''_{1,3} D_t^3 n_3\}\, dt,$$

und entsprechende Gleichungen gelten für $\Delta^{IV}\alpha_1, \ldots, \Delta'\alpha_2$, $\Delta''\alpha_2, \ldots, \Delta'\alpha_3, \Delta''\alpha_3, \ldots$, in denen die ersten Indices der vector Factoren den unteren Indices von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, ihre zweiten Indices den oberen der Δ entsprechen und $\Delta'_t\alpha_1, \ldots, \Delta'_t\alpha_2, \ldots$, $\Delta'_t\alpha_3$ die Glieder mit den Factoren dt, $D_t^2 t\, dt$, $D_t^3 t\, dt, \ldots$ darstellen. Die vector Factoren in diesen Gleichungen sind zunächst als Functionen der Anfangswerthe $m_1, \ldots, n_3$, t, $D_t m_1, \ldots, D_t n_3$, $D_t t, \ldots$ anzusehen. Diese vector Factoren kann man, wie früher, nach Potenzen der unendlich kleinen Werthe der Gestaltsvariabeln $m_1, \ldots, n_3$ entwickeln, dann sind die vector Factoren dieser Entwickelungen nur noch als Functionen von t, $D_t t, \ldots, D_t m_1, \ldots, D_t n_3$, $D_t^2 n_3, \ldots$ zu betrachten. Für sehr langsame Gestaltsänderungen bei nahezu constanter Temperatur sind sie als unabhängig von den Theilableitungen der Gestaltsvariabeln nach der Zeit erfahrungsmässig sehr nahezu anzusehen und das ist auch die nächstliegende Annahme für schnelle Gestaltsänderungen. Demnach wären sie dann nur noch als Functionen der Temperatur und ihrer Theilableitungen nach der Zeit zu betrachten. Auch eine Abhängigkeit dieser vector Factoren von diesen letzteren Theilableitungen soll zunächst nicht in Rechnung gezogen werden und sie wären dann nur noch als Functionen der Temperatur anzusehen. Für alle Zustandsänderungen constanter Temperatur haben sie dann danach den gleichen Werth. Denken wir uns

von einem bestimmten Anfangszustande aus die Gestalt eines unendlich kleinen Parallelepipeds des betrachteten elastischen Körpers bei constanter Temperatur unendlich wenig und so langsam verändert, dass die Theilableitungen der Gestaltsvariabeln nach der Zeit vernachlässigt werden können, und es sollen die Kanten des Würfels, zu dem dies Parallelepiped im Zustande ohne innere elastische Kräfte wird, den krystallographischen Axen seiner Masse parallel sein, wenn er ein Krystall ist. Die Ausdrücke für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ werden dann die früheren und ihre elastischen vector Constanten $\mu'_1, \ldots \nu'''_3$, also diejenigen von $\Delta'\alpha_1$, $\Delta'\alpha_2$, $\Delta'\alpha_3$ in den hier entwickelten Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ erhalten ihre früheren Werthe und sind in derselben Weise wie früher zu bestimmen.

Es mag jetzt zweitens dasselbe Parallelepiped von demselben Anfangszustande aus bei constanster Temperatur in der Weise sich ändern, dass ausser den unendlich kleinen Zunahmen der Gestaltsvariabeln auch ihre ersten Theilableitungen nach der Zeit berücksichtigt werden müssen, doch keine höheren, dass es zum Beispiel seine Gestalt unendlich wenig mit constanter Beschleunigung verändert, dann würden für die hierdurch entstehenden Zunahmen der Vectoren der elastischen Kräfte $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ beziehlich zu setzen sein $\Delta'\alpha_1+\Delta''\alpha_1$, $\Delta'\alpha_2+\Delta''\alpha_2$, $\Delta'\alpha_3+\Delta''\alpha_3$. Die betrachtete Gestaltsänderung soll derart sein, dass sich nur m_1, m_2, m_3 beziehlich um dm_1, dm_2, dm_3 ändert und zwar sei $dm_2 = w'_2\, dm_1$, und $dm_3 = w'_3\, dm_1$ und die Anfangsgestalt hierbei die eines rechtwinkligen Parallelepipeds. Dann ist nach Früherem

$$\Delta'\alpha_1 = -e_1\, dm_1\, U\, d\varphi_{\omega_1}, \quad \Delta'\alpha_2 = \Delta'\alpha_3 = 0$$

und es wird

$$\Delta\alpha_1 = -e_1\, dm_1\, U\, d\varphi_{\omega_1} + (\mu'_{1,2}\, D_t^2\, m_1 + \mu''_{1,2}\, D_t^2\, m_2 + \mu'''_{1,2}\, D_t^2\, m_3)\, dt,$$
$$\Delta\alpha_2 = (\mu'_{2,2}\, D_t^2\, m_1 + \mu''_{2,2}\, D_t^2\, m_2 + \mu'''_{2,2}\, D_t^2\, m_3)\, dt,$$
$$\Delta\alpha_3 = (\mu'_{3,2}\, D_t^2\, m_1 + \mu''_{3,2}\, D_t^2\, m_2 + \mu'''_{3,2}\, D_t^2\, m_3)\, dt.$$

Wenn nun die Masse des Parallelepipeds *nichtkrystallinisch* ist, so muss eine Abhängigkeit der Vectoren $\mu'_{1,2}, \ldots, \mu'''_{3,2}$ von einander wegen der physikalischen Gleichartigkeit der Masse in Bezug auf jede Richtung bestehen. Zunächst ist in Bezug auf die durch $\Delta''\alpha_1$, $\Delta''\alpha_2$, $\Delta''\alpha_3$ dargestellten Kräfte, die aus

reinen, mit der Zeit an Grösse wechselnden Dehnungen nach den Richtungen der Kanten des Parallelepipeds hervorgehen, anzunehmen, dass sie normal zu den Flächen sind, denen sie zugehören. Da dieses für jedes Werthsystem $D_t^2 m_1$, $D_t^2 m_2$, $D_t^2 m_3$ gelten muss, so sind dann $\mu'_{1,2}$, $\mu''_{1,2}$, $\mu'''_{1,2}$ als parallel mit dem gemeinsamen Versor $U d\varphi_{\omega_1}$ zu betrachten, der gemeinsame Versor von $\mu'_{2,2}$, $\mu''_{2,2}$, $\mu'''_{2,2}$ ist $U d\varphi_{\omega_2}$ und $U d\varphi_{\omega_3}$, der von $\mu'_{3,2}$, $\mu''_{3,2}$, $\mu'''_{3,2}$. Die Coefficienten dieser Versoren können dann positiv und negativ sein und mögen mit $e'_{1,2}, \ldots$ bezeichnet werden. Wenn dann in Bezug auf die Kanten parallel der Richtung 1 einmal dieselbe Zustandsänderung erzeugt wird, wie danach in betreff der Kanten parallel der Richtung 2 und sich in beiden Fällen die Zustandsänderungen nach den Richtungen 2 und 3, beziehlich 1 und 3 gleichen, muss $T\Delta'' \alpha_1$ im ersteren Falle gleich $T\Delta'' \alpha_2$ im zweiten Falle sein, und deshalb

$$e'_{1,2} = e''_{2,2}, \quad e''_{1,2} = e'_{2,2}, \quad e'''_{1,2} = e'''_{2,2}.$$

Entsprechende Betrachtungen in betreff der Richtungen 1 und 3 beziehlich 2 und 3 führen zu den Gleichungen

$e'_{1,2} = e'''_{3,2}$, $e'''_{1,2} = e'_{3,2}$, $e''_{1,2} = e''_{3,2}$ und $e''_{2,2} = e'''_{3,2}$, $e'''_{2,2} = e''_{3,2}$, $e'_{2,2} = e'_{3,2}$.

Daraus folgt für einen *Nichtkrystall*:

$$e'_{1,2} = e''_{2,2} = e'''_{3,2} = e'_{(2)},$$
$$e''_{1,2} = e'_{2,2} = e'_{3,2} = e'''_{1,2} = e'''_{2,2} = e''_{3,2} = e''_{(2)},$$

und also in diesem Falle:

$$\Delta'' \alpha_1 = (e'_{(2)} D_t^2 m_1 + e''_{(2)} D_t^2 m_2 + e''_{(2)} D_t^2 m_3)\, U d\varphi_{\omega_1} dt,$$
$$\Delta'' \alpha_2 = (e''_{(2)} D_t^2 m_1 + e'_{(2)} D_t^2 m_2 + e''_{(2)} D_t^2 m_3)\, U d\varphi_{\omega_2} dt,$$
$$\Delta'' \alpha_3 = (e''_{(2)} D_t^2 m_1 + e''_{(2)} D_t^2 m_2 + e'_{(2)} D_t^2 m_3)\, U d\varphi_{\omega_3} dt.$$

Da die Vectoren $\mu'_{1,2}, \ldots$ nur als Functionen der Temperatur in betreff ihres Tensors anzusehen sind und die betrachteten Gestaltsänderungen als unendlich klein, können die letzteren Ausdrücke allgemein die Glieder mit den Beschleunigungen der Dehnungsvariabeln in den Vectoren $\Delta'' \alpha_1$, $\Delta'' \alpha_2$, $\Delta'' \alpha_3$ für einen Nichtkrystall darstellen.

Wenn die Beschleunigungen der Gestaltsvariabeln nicht constant sind, jedoch ihre dritten Theilableitungen nach der Zeit, muss zu den beiden ersten Gliedern in den allgemeinen

Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ auch noch das dritte, also beziehlich $\Delta'''\alpha_1$, $\Delta'''\alpha_2$, $\Delta'''\alpha_3$ hinzugefügt werden. Entsprechende Betrachtungen, wie sie eben angestellt wurden, führen dann bei einem Nichtkrystall zu ähnlichen Ausdrücken für die Glieder mit den dritten Theilableitungen der Dehnungsvariabeln nach der Zeit, wie sie eben für die mit ihren zweiten hergeleitet wurden. Die beiden Constanten in ihnen mögen mit $e'_{(3)}$ und $e''_{(3)}$ bezeichnet werden und in ähnlicher Weise sind auch die weiteren Glieder in den Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ für Nichtkrystalle zu bilden, welche die Theilableitungen der Dehnungsvariabeln nach der Zeit enthalten.

Da die vector Factoren in den Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ nach dem vorigen nur als Functionen der Temperatur anzusehen und mithin bei gleicher Temperatur für alle unendlich kleinen Zustandsänderungen die gleichen sind, können sie mit Hülfe besonders gewählter bestimmt werden. Es mag sich zuerst bei constanter Temperatur nur n_1 um dn_1 ändern, $D_t^2 n_1$, $D_t^3 n_1$ und die höheren Theilableitungen nach der Zeit dagegen verschwindend klein sein. Man würde dann in derselben Weise wie früher finden

$$v'_1 = -v'_1 U d\varphi_{\omega_1}, \quad v'_2 = -v'_2 U d\varphi_{\omega_1}, \quad v'_3 = 0;$$

und in entsprechender Weise wie früher, wenn stets die zweiten und höheren Theilableitungen der Verdrehungsvariabeln nach der Zeit unberücksichtigt bleiben können,

$$v''_1 = 0, \; v''_2 = -v''_2 U d\varphi_{\omega_1}, \; v''_3 = -v''_3 U d\varphi_{\omega_1} \text{ und } v'''_1 = -U d\varphi_{\omega_1},$$
$$v'''_2 = 0, \; v'''_3 = -v'''_3 U d\varphi_{\omega_1}.$$

Sind die betrachteten Gestaltsänderungen bei constanter Temperatur derart, dass auch die zweiten und höheren Theilableitungen der Verdrehungsvariabeln nach der Zeit berücksichtigt werden müssen, so ist zunächst anzunehmen, dass durch das Hinzukommen der Glieder mit ihnen in den Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ nur die Grösse der Kraft verändert wird, und im besonderen die Glieder mit den zweiten und höheren Theilableitungen einer Verdrehungsvariabeln, z. B. n_1, einen vector Zuwachs von derselben, oder entgegengesetzten, Richtung erzeugen wie das Glied mit dem ersten Differential dieser Verdrehungsvariabeln. Dann wäre also zu nehmen

$$v'_{1,2} = -v'_{1,2}\,U\,d\varphi_{\omega_2}, \ldots, \quad v''_{1,2} = 0 = v''_{1,3} = \ldots,$$
$$v'''_{1,2} = -v'''_{1,2}\,U\,d\varphi_{\omega_3}, \ldots, \quad v'_{2,2} = -v'_{2,2}\,U\,d\varphi_{\omega_1}, \ldots,$$
$$v''_{2,2} = -v''_{2,2}\,U\,d\varphi_{\omega_3}, \ldots, \quad v'''_{2,2} = 0 = v'''_{2,3} = \ldots,$$
$$v'_{3,2} = 0 = v'_{3,3} = \ldots, \quad v''_{3,2} = -v''_{3,2}\,U\,d\varphi_{\omega_2}, \ldots,$$
$$v'''_{3,2} = -v'''_{3,2}\,U\,d\varphi_{\omega_1}, \ldots$$

Wenn sich die Temperatur während des Zeittheilchens dt bei constanten äusseren Kräften um dt ändert, findet dabei kein Kraftzuwachs statt und die allgemeinen Ausdrücke für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ ergeben in diesem Falle:

$$\Delta'_t\alpha_1 + \Delta''_t\alpha_1 + \Delta'''_t\alpha_1 + \ldots = -\{\Delta'\alpha_1 + \Delta''\alpha_2 + \Delta'''\alpha_3 + \ldots\},$$
$$\Delta'_t\alpha_2 + \Delta''_t\alpha_2 + \Delta'''_t\alpha_2 + \ldots = -\{\Delta'\alpha_2 + \Delta''\alpha_2 + \Delta'''\alpha_3 + \ldots\},$$
$$\Delta'_t\alpha_3 + \Delta''_t\alpha_3 + \Delta'''_t\alpha_3 + \ldots = -\{\Delta'\alpha_3 + \Delta''\alpha_3 + \Delta'''\alpha_3 + \ldots\},$$

und es müssen in $\Delta'\alpha_1, \ldots, \Delta'\alpha_2, \ldots, \Delta'\alpha_3 \ldots$ beziehlich dm_1, $D_t^2 m_1\,dt, \ldots, dn_3$, $D_t^2 n_3\,dt, \ldots$ ersetzt werden durch $d_t m_1$, $D_t(d_t m_1), \ldots d_t n_3$, $D_t(d_t n_3), \ldots$

Da bei einer Zustandsänderung, bei der elastische Kräfte entstehen, die Vectoren derselben — wie früher hergeleitet ward — der Gleichung genügen müssen:

$$V(\Delta\alpha_1\,d\varphi_{\omega_1} + \Delta\alpha_2\,d\varphi_{\omega_2} + \Delta\alpha_3\,d\varphi_{\omega_3}) = 0,$$

so ergiebt sich mit den neuen Ausdrücken für $\Delta\alpha_1$, $\Delta\alpha_2$, $\Delta\alpha_3$ aus ihr die Gleichung:

$$\begin{aligned}
&V\,U\,d\varphi_{\omega_1}\,U\,d\varphi_{\omega_2}(v'_1 - v'_2)(dn_1 - d_t n_1)\\
+\;&V\,U\,d\varphi_{\omega_2}\,U\,d\varphi_{\omega_3}(v''_2 - v''_3)(dn_2 - d_t n_2)\\
+\;&V\,U\,d\varphi_{\omega_3}\,U\,d\varphi_{\omega_1}(v'''_3 - v'''_1)(dn_3 - d_t n_3)\\
+\;&V\,U\,d\varphi_{\omega_1}\,U\,d\varphi_{\omega_2}(v'_{1,2} - v'_{2,2})\,(D_t^2 n_1 - D_t(d_t n_1))\,dt\\
+\;&V\,U\,d\varphi_{\omega_2}\,U\,d\varphi_{\omega_3}(v''_{2,2} - v''_{3,2})\,(D_t^2 n_2 - D_t(d_t n_2))\,dt\\
+\;&V\,U\,d\varphi_{\omega_3}\,U\,d\varphi_{\omega_1}(v'''_{3,2} - v'''_{1,2})\,(D_t^2 n_3 - D_t(d_t n_3))\,dt\\
+\;&\ldots = 0.
\end{aligned}$$

Da diese Gleichung für beliebige unendlich kleine Werthe der Differenzen $(dn_1 - d_t n_1), \ldots, (D_t^2 n_1 - D_t(d_t n_1))\,dt, \ldots$ bestehen muss, folgen aus ihr die Beziehungen:

$$v'_1 = v'_2,\ v''_2 = v''_3,\ v'''_3 = v'''_1,\ v'_{1,2} = v'_{2,2},\ v''_{2,2} = v''_{3,2},\ v'''_{3,2} = v'''_{1,2}, \ldots$$

Für einen *Nichtkrystall* ergiebt sich daraus, dass elastische Kräfte von gleicher Grösse erzeugt werden müssen, wenn

einmal bei constanter Temperatur eine Gestaltsänderung dn_1, $D_t^2 n_1 . dt, \ldots$, dann dn_2, $D_t^2 n_2 . dt, \ldots$, endlich $dn_3, D_t^2 n_3 . dt, \ldots$ ausgeführt wird und

$$dn_1 = dn_2 = dn_3, \; D_t^2 n_1 \, dt = D_t^2 n_2 \, dt = D_t^2 n_3 \, dt, \ldots$$

gewählt wird und dass dies für jedes unendlich kleine Werthsystem der ersten und höheren Theilableitungen der Verdrehungsvariabeln nach der Zeit stattfinden muss, dass

$$v_1' = v_2' = v_2'' = v_3'' = v_3''' = v_1''' = v,$$
$$v_{1,2}' = v_{2,2}' = v_{2,2}'' = v_{3,2}'' = v_{3,2}''' = v_{1,2}''' = v_{(2)},$$

sein müssen.

Der Wärmeverbrauch dw_φ der betrachteten unendlich kleinen Zustandsänderung ist mit ihr und diese wieder durch die sie bestimmenden Elemente bestimmt und also eine Function der letzteren. Diese sind nun, wie früher gezeigt wurde, die ihren Anfangs- und die ihren Endzustand bestimmenden Werthe, also in diesem Falle $m_1, \ldots, n_3$, t, $D_t m_1, \ldots D_t n_3$, D_tt, $\ldots$ und die Zunahmen dieser Grössen beim Uebergange zum Endzustand, mithin die unendlich kleinen Grössen $dm_1, \ldots$, dn_3, dt, $D_t^2 m_1 \, dt, \ldots, D_t^2 n_3 \, dt$, $D_t^2 t \, dt, \ldots$ Es kann folglich der in Betracht kommende Wärmeverbrauch dw_φ vermittelst einer Gleichung von der Form

$$dw_\varphi = f(m_1, \ldots t, \; D_t m_1, \ldots D_t t, \ldots, \; dm_1, \ldots dt, \; D_t^2 m_1 \, dt, \ldots D_t^2 t \, dt, \ldots)$$

ausdrückbar angenommen werden. Diese Function des Wärmeverbrauchs einer unendlich kleinen Zustandsänderung der betrachteten Art eines unendlich kleinen Theiles eines elastischen Körpers gerechnet für die Volumeneinheit kann nach Potenzen der durch sie bewirkten Zunahmen ihrer Zustandsvariabeln durch MacLaurin's Reihe entwickelt werden in der Gleichung:

$$dw_\varphi = \frac{df_0}{d(dm_1)} dm_1 + \ldots + \frac{df_0}{d(dt)} dt + \frac{df_0}{d(D_t^2 m_1 \, dt)} D_t^2 m_1 \, dt + \ldots$$
$$+ \frac{df_0}{d(D_t^2 t \, dt)} D_t^2 t \, dt + \ldots,$$

da sie mit diesen Zunahmen zugleich verschwinden muss und wegen deren unendlich kleiner Grösse und der Stetigkeit der Function in Bezug auf sie die Glieder mit den höheren

Potenzen derselben als der ersten unberücksichtigt bleiben dürfen. Wir denken uns die behandelte unendlich kleine Zustandsänderung eines unendlich kleinen Parallelepipeds des Körpers in umkehrbarer Weise ausgeführt, es sollen sich also bei ihr innere und äussere Kräfte nur verschwindend wenig unterscheiden, sodass sie in der Rechnung als gleich gesetzt werden können, wie auch die eigene Temperatur des Parallelepipeds und die des dasselbe umgebenden Stoffes. Es muss dann $dw_\varphi : \mathfrak{T}$ ein vollständiges Differential dF einer Function F der Zustandsvariabeln sein, wenn $\mathfrak{T}$ die absolute Temperatur des Anfangszustandes der betrachteten Zustandsänderung des Parallelepipeds ist. Wenden wir auf diese Zustandsänderung den Satz der Erhaltung der Energie an und bezeichnen wie früher den für die Volumeneinheit gerechneten Energiezuwachs in Wärmemaass mit dU und mit a das mechanische Wärmeäquivalent, und ist die Arbeitsleistung der äusseren Kräfte bei derselben

$$S[\alpha_1(U d\varphi_{\omega_1} dm_1 + U d\varphi_{\omega_2} dn_1) + \alpha_2(U d\varphi_{\omega_2} dm_2 + U d\varphi_{\omega_3} dn_2) + \alpha_3(U d\varphi_{\omega_3} dm_3 + U d\varphi_{\omega_1} dn_3)],$$

ebenfalls gerechnet für die Volumeneinheit, so ergiebt sich:

$$dw_\varphi = dU - \frac{1}{a} S[\alpha_1(U d\varphi_{\omega_1} dm_1 + U d\varphi_{\omega_2} dn_1) + \alpha_2(U d\varphi_{\omega_2} dm_2 + U d\varphi_{\omega_3} dn_2) + \alpha_3(U d\varphi_{\omega_3} dm_3 + U d\varphi_{\omega_1} dn_3)].$$

Da die Energie U nur vom augenblicklichen Zustande eines Körpers abhängt, so kann sie als Function seiner Zustandsvariabeln angesehen werden und wir können deshalb für ihr Gesammtdifferential dU schreiben:

$$dU = \frac{dU}{dm_1} dm_1 + \ldots + \frac{dU}{dt} dt + \frac{dU}{d(D_t m_1)} D_t^2 m_1 dt + \ldots + \frac{dU}{d(D_t t)} D_t^2 t dt + \ldots$$

Die Gleichung, welche die Constanz der Energie bei der betrachteten unendlich kleinen Zustandsänderung ausdrückt, muss für beliebige solche von demselben Anfangszustande aus gelten, also für beliebige unendlich kleine Werthe der Zunahmen der

Zustandsvariabeln von denselben Anfangswerthen aus. Dann müssen jedoch in ihr die Factoren je einer solchen Zunahme die Summe Null ergeben, und es folgen also aus ihr, wenn man die Gesammtdifferentiale dw_φ und dU durch die soeben für sie entwickelten Ausdrücke ersetzt, die weiteren Gleichungen:

$$\frac{df_0}{d(dt)} = \frac{dU}{dt}, \quad \frac{df_0}{d(dm_1)} = \frac{dU}{dm_1} - \frac{1}{a} S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1},$$

$$\frac{df_0}{d(dm_2)} = \frac{dU}{dm_2} - \frac{1}{a} S\alpha_2 U d\varphi_{\omega_2},$$

$$\frac{df_0}{d(dm_3)} = \frac{dU}{dm_3} - \frac{1}{a} S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_3},$$

$$\frac{df_0}{d(dn_1)} = \frac{dU}{dn_1} - \frac{1}{a} S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_3},$$

$$\frac{df_0}{d(dn_2)} = \frac{dU}{dn_2} - \frac{1}{a} S\alpha_2 U d\varphi_{\omega_3},$$

$$\frac{df_0}{d(dn_3)} = \frac{dU}{dn_3} - \frac{1}{a} S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_1},$$

$$\frac{df_0}{d(D_t^2 t\, dt)} = \frac{dU}{d(D_t t)}, \ldots \frac{df_0}{d(D_t^2 n_3\, dt)} = \frac{dU}{d(D_t n_3)}, \ldots$$

Aus den sieben ersten dieser Gleichungen folgt nun wie früher:

$$\frac{df_0}{d(dm_1)} = -\frac{\mathfrak{T}}{a} D_t S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1}, \ldots \frac{df_0}{d(dn_3)} = -\frac{\mathfrak{T}}{a} D_t^1 S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_1},$$

und da

$$\frac{dU}{dt} = \frac{df_0}{d(dt)} = s c_g$$

wie früher gezeigt ward, nimmt die Gleichung der Constanz der Energie für die betrachtete unendlich kleine Zustandsänderung die Form an:

$$dw_\varphi = s c_g dt - \frac{\mathfrak{T}}{a} D_t [S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} dm_1 + S\alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} dm_2$$
$$+ S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_2} dm_3 + S\alpha_1 U d\varphi_{\omega_2} dn_1$$
$$+ S\alpha_2 U d\varphi_{\omega_3} dn_2 + S\alpha_3 U d\varphi_{\omega_1} dn_1]$$
$$+ \frac{dU}{d(D_t m_1)} D_t^2 m_1\, dt \ldots + \frac{dU}{d(D_t t)} D_t^2 t\, dt$$
$$+ \frac{dU}{d(D_t^2 m_1)} D_t^3 m_1\, dt + \ldots$$

Da

$$dw_\varphi = \mathfrak{T}\,dF = \mathfrak{T}\{D_{m_1}F\,dm_1 + \ldots + D_t F\,dt + D_{D_t m_1}F D_t^2 m_1\,dt + \ldots + D_{D_t t}F D_t^2 t\,dt + \ldots\}$$

ist, kann die Gleichung der Constanz der Energie für die betrachtete unendlich kleine Zustandsänderung in folgender Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{a}\{D_{m_1}U dm_1 + \ldots + D_t U dt + D_{D_t m_1}U D_t^2 m_1 dt + \ldots + D_{D_t t}U D_t^2 t dt + \ldots\}$$
$$= \{S\alpha_1\, U d\varphi_{\omega_1} dm_1 + \ldots + S\alpha_3\, U d\varphi_{\omega_1} dn_3\} + \mathfrak{a}\,\mathfrak{T}\{D_{m_1}F dm_1 + \ldots$$
$$+ D_t F dt + D_{D_t m_1}F D_t^2 m_1\, dt + \ldots + D_{D_t t}F D_t^2 t\, dt + \ldots\}.$$

Da diese Gleichung für beliebige unendlich kleine Werthe der Zunahmen der Zustandsvariabeln gelten muss, folgen aus ihr einmal die schon zuvor hergeleiteten sechs Gleichungen; nach Einführung der Theilableitungen $\frac{df_0}{d(dm_1)}, \ldots,$

$$\frac{dU}{dm_1} = \frac{df_0}{d(dm_1)} + \frac{1}{\mathfrak{a}} S\alpha_1\, U d\varphi_{\omega_1}, \ldots$$
$$\frac{dU}{dn_3} = \frac{df_0}{d(dn_3)} + \frac{1}{\mathfrak{a}} S\alpha_3\, U d\varphi_{\omega_1},$$

und dann die weiteren Gleichungen:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\mathfrak{T}\,dF}{dt},$$
$$\frac{dU}{d(D_t m_1)} = \frac{\mathfrak{T}\,dF}{d(D_t m_1)}, \ldots \frac{dU}{d(D_t n_3)} = \frac{\mathfrak{T}\,dF}{d(D_t n_3)},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Differentiirt man die erste nach einer anderen Zustandsvariabeln als t, z. B. $D_t m_1$, und von den folgenden Gleichungen diejenige, welche die Theilableitungen nach dieser Zustandsvariabeln, z. B. nach $D_t m_1$, enthält nach t und subtrahirt die beiden differentiirten Gleichungen von einander, so folgen Gleichungen von folgender Art, da U und F Functionen der unabhängigen Zustandsvariabeln sind;

$$0 = \frac{\mathfrak{T}\,d^2F}{dt\,d(D_t m_1)} - \frac{dF}{d(D_t m_1)} - \frac{\mathfrak{T}\,d^2F}{d(D_t m_1)\,dt} = -\frac{dF}{d(D_t m_1)},$$
$$0 = -\frac{dF}{d(D_t t)}, \qquad 0 = -\frac{dF}{d(D_t^2 m_1)}, \ldots$$

Infolge derselben führt dann das vorige System von Gleichungen zu den neuen Gleichungen:

$$\frac{dU}{d(D_t m_1)} = 0, \ldots \quad \frac{dU}{d(D_t n_3)} = 0, \quad \frac{dU}{d(D_t \mathrm{t})} = 0, \ldots,$$

und die *Gleichung zur Bestimmung des Wärmeverbrauches* der betrachteten unendlich kleinen Zustandsänderung des Parallelepipeds gerechnet für die Volumeneinheit wird die folgende:

$$\begin{aligned} d w_\varphi = s c_g d\mathrm{t} - \frac{\mathfrak{T}}{a} D_t S \{ & \alpha_1 U d\varphi_{\omega_1} d m_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} d m_2 \\ & + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_2} d m_3 + \alpha_1 U d\varphi_{\omega_2} d n_1 + \alpha_2 U d\varphi_{\omega_2} d n_2 \\ & + \alpha_3 U d\varphi_{\omega_1} d n_3 \}. \end{aligned}$$

Wir werden nun auch *die linearen thermischen Ausdehnungs*indices a_1, a_2, a_3 eines unendlich kleinen Theils des betrachteten elastischen Körpers *nach den Richtungen der Hauptaxen seines Ellipsoids der Gestaltsänderung* nicht nur als Functionen der Dehnungen seiner Masse nach diesen Richtungen anzusehen haben, sondern allgemein auch als solche ihrer Ableitungen nach der Zeit, ausserdem abhängig von der Temperatur und ihren Ableitungen nach der Zeit. Sie sind also jetzt allgemein als Functionen von

$$\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right), \ \left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right), \ \left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right), \ D_t\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) \ldots,$$

$$D_t^2\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) \ldots, \ldots, \ \mathrm{t}, \ D_t \mathrm{t}, \ D_t^2 \mathrm{t}, \ldots$$

zu betrachten. Es ist auch jetzt zunächst anzunehmen, dass bei einer Temperaturänderung dieses unendlich kleinen Theils um $d\mathrm{t}$ bei constanten äusseren Kräften seine Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung nur ihre Länge, doch nicht ihre Richtung ändern. Es können bei den hier behandelten unendlich kleinen Gestaltsänderungen allgemein auch nur die Dehnungen

$$\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right), \ \left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right), \ \left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right)$$

als unendlich klein angesehen werden und wir werden deshalb a_1, a_2, a_3 allgemein nur in Bezug auf diese Variabeln nach MacLaurin's Reihe in eine Potenzreihe entwickeln können, welche auf die Glieder mit den ersten Potenzen dieser

Variabeln beschränkt werden darf. Wir werden deshalb wie früher

$$a_1 = a + a_1'\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a_1''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a_1'''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right)$$

$$a_2 = a + a_2'\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a_2''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a_2'''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right)$$

$$a_3 = a + a_3'\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a_3''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a_3'''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right)$$

schreiben können und aus diesen Gleichungen in derselben Weise wie früher *für einen Nichtkrystall* erhalten:

$$a_1 = a + a'\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right),$$

$$a_2 = a + a''\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a'\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right),$$

$$a_3 = a + a''\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + a'\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right);$$

aber a, $a_1', \ldots, a_3'''$, beziehlich a, a', a'' sind jetzt allgemein als Functionen von

$$D_t\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right), \quad D_t\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right), \quad D_t\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right),$$

$$D_t^2\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right), \ldots, \mathrm{t}, \; D_t\mathrm{t}, \; D_t^2\mathrm{t}, \ldots$$

zu betrachten.

In entsprechender Weise ergeben sich für einen Nichtkrystall die Werthe der *Leitungsfähigkeiten für Wärme* in einem unendlich kleinen Theile desselben nach den Richtungen der Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung der letzteren vermittelst der Gleichungen:

$$k_1 = k + k'\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + k''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + k''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right),$$

$$k_2 = k + k''\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + k'\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + k''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right),$$

$$k_3 = k + k''\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + k''\left(\frac{c_2^{-1/2}}{y} - 1\right) + k'\left(\frac{c_3^{-1/2}}{z} - 1\right).$$

In ihnen sind k, k', k'' allgemein als Functionen derselben Variabeln anzusehen, wie zuvor a, a', a''. Hier bezeichnen wie früher

$$\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x}-1\right),\ \left(\frac{c_2^{-1/2}}{y}-1\right),\ \left(\frac{c_3^{-1/2}}{z}-1\right)$$

stets die Dehnungen der Linien der Substanz um einen Punkt, welche die Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung des unendlich kleinen, ihn umgebenden Massentheilchens bilden.

Wir wollen uns jetzt einen unendlich ausgedehnten elastischen Körper denken, in dem *ebene Wellen* fortschreiten. Die Art der Schwingung der einzelnen Theile in diesen Wellen muss so beschaffen sein, dass sie mit den Gleichungen für die Bewegung in elastischen Körpern vereinbar ist. Da die Vorgänge an den unendlich entfernten Grenzen des Körpers die Bewegungen nicht beeinflussen können, welche in endlicher Entfernung von dem im Endlichen angenommenen Anfangspunkte O der Vectoren stattfinden, können wir bei der Betrachtung dieser im Endlichen vor sich gehenden Bewegungen die Vorgänge an den unendlich entfernten Grenzen beliebig so annehmen, dass sie der Gleichung für die Grenzfläche eines elastischen Körpers genügen und brauchen dann diese Vorgänge und diese Gleichung nicht weiter in Betracht zu ziehen. Wir wollen die in ebenen Wellen vor sich gehende Bewegung betrachten, welche durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$\varphi(\omega, t) = \varrho = \omega + g\,\varepsilon^{-js\frac{\omega}{4l\omega_1}\omega_2\left(s\frac{\omega}{l\omega_1}-ht\right)}\cdot\omega_1 + f\left(S\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)\cdot\omega_3.$$

Sie enthält die vorläufig noch unbestimmte Function $f\left(S(\omega/\omega_1), t\right)$ zu dem Zwecke, durch spätere Berechnung derselben diese Bewegung so zu gestalten, dass sie die Gleichung für die Bewegung im Innern der elastischen Körper befriedigt. Da sich in diesem Falle alle Punkte, für welche $S(\omega/\omega_1)$ denselben Werth hat, in gleichen Bewegungszuständen befinden, so sind *die Wellenebenen senkrecht zu ω_1 und pflanzen sich in der Richtung des Vectors ω_1 fort. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit* ist lh, die *Wellenlänge* ist $4l$ und die *Schwingungsdauer* $4:h$. Es bedeutet ferner ε in ihr die Basis der natür-

lichen Logarithmen und g und j gegebene Scalare. Die Function $f(S(\omega/\omega_1), t)$ soll eine scalar Function ihrer scalar Variabeln sein. Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung für den variabeln Vector ϱ stellt kreisförmige Längsschwingungen dar, welche in Ebenen senkrecht zur Wellenebene um die Ruhelage P eines Theilchens statt haben. Die Bahnebenen der Theilchen sind hierbei parallel der die Vectoren ω_1 und ω_3 enthaltenden Ebene und der Fortpflanzungsrichtung der ebenen Wellen, nämlich derjenigen von ω_1. Die Radien oder Amplituden dieser Schwingungskreise sind $g\,\varepsilon^{-jS(\omega/4l\omega_1)}$, der *Schwächungsindex* derselben ist $\varepsilon^{-j/4l}$ und gibt die verhältnissmässige Abnahme der Amplitude beim Fortschreiten um die Längeneinheit an. Seinen Exponenten $j/4l$ wollen wir den *Vernichtungsindex* derselben nennen. Der Scalar g und die scalar Function $f(S(\omega/\omega_1), t)$ sollen als unendlich klein im Folgenden behandelt werden.

Dann werden

$$\begin{aligned} d\varphi_{\omega_1} &= \omega_1 - \frac{j}{4l} g\,\varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4l\omega_1}} \omega_2 \left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) \omega_1 \\ &\quad + g\,\varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4l\omega_1}} \cdot \frac{\pi}{2l} \cdot \omega_2 \left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) + 1 \cdot \omega_1 \\ &\quad + df\left(S\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)_{\omega_1} \omega_3 \\ &= \omega_1 - \frac{g\,\varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4l\omega_1}}}{l} \left[\frac{j}{4} \cos\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right)\right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi}{2} \sin\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right)\right] \cdot \omega_1 \\ &\quad + \frac{g\,\varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4l\omega_1}}}{l} \left[\frac{j}{4} \sin\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right)\right. \\ &\quad \left. - \frac{\pi}{2} \cos\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right)\right] \omega_3 + df\left(S\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)_{\omega_1} \omega_3. \end{aligned}$$

Führt man zwei neue Scalare g_1 und u ein, welche durch die Gleichungen

$$\frac{j}{4} = g_1 \cos u, \qquad \frac{\pi}{2} = g_1 \sin u$$

bestimmt sein mögen, so wird

$$d\varphi_{\omega_1} = \omega_1 - \frac{g g_1}{l} \varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4 l \omega_1}} \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) - u\right]\omega_1 \right.$$

$$\left. - \sin\left[\frac{\pi}{2} S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) - u\right]\omega_3 \Big\} + df\left(S\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)_{\omega_1}\omega_3;$$

ferner ist

$$d\varphi_{\omega_2} = \omega_2, \qquad d\varphi_{\omega_3} = \omega_3.$$

Danach werden die *Gestaltsvariabeln*, wenn man die Entwickelung bis zu den in Bezug auf g und $f(S(\omega/\omega_1), t)$ unendlich kleinen Grössen zweiter Ordnung ausführt und abkürzend

$$\frac{g g_1}{l} \varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4 l \omega_1}} \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) - u\right]$$

mit s' und

$$\frac{g g_1}{l} \varepsilon^{-jS\frac{\omega}{4 l \omega_1}} \sin\left[\frac{\pi}{2}\left(S\frac{\omega}{l\omega_1} - ht\right) - u\right] + df\left(S\frac{\omega}{\omega_1}, t\right)_{\omega_1}$$

mit s'' bezeichnet, die folgenden:

$$m_1 = -s' + \frac{s''^2}{2},$$

$$m_2 = 0 = m_3,$$

$$n_1 = 0 = n_2,$$

$$n_3 = s''(1 + s').$$

Die *Vectoren der Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung* für einen Punkt des Körpers, nach den früheren Bezeichnungen also die Werthe von $c_1^{-1/2}\beta_1$, $c_2^{-1/2}\beta_2$, $c_3^{-1/2}\beta_3$, ergeben sich im vorliegenden Falle in folgender Weise. Da bei der hier betrachteten Wellenbewegung alle Punkte einer Ebene senkrecht zum Vector ω_1 dieselbe Verschiebung erleiden, so erfahren solche Ebenen keine Gestaltsänderung. Der Kreis, in dem eine solche Ebene eine unendlich kleine Kugel um einen Punkt des betrachteten elastischen Körpers vor Beginn der Wellenbewegung schneidet, bleibt mithin während derselben ein solcher mit demselben Radius und wird also ein Kreisschnitt des dem Punkte zugehörigen Ellipsoids der Gestaltsänderung. Sein Radius bestimmt folglich die Länge der mittleren Hauptaxe dieses Ellipsoids; da er keine Dehnung erfahren hat, muss — wenn wir die Dehnung der mittleren Hauptaxe eines derartigen Ellipsoids der Gestalts-

änderung mit $c_2^{-1/3} : y - 1$ bezeichnen — diese Grösse Null sein, und demnach wird

$$c_2 = y^{-2}.$$

Die Gleichung des Ellipsoids der Gestaltsänderung haben wir früher in der Form

$$S\varrho\,\varphi_0\,\varrho = 1$$

gegeben und die vector Function $\varphi_0\,\varrho$ durch die Vectoren $d\varphi_{\omega_1}$, $d\varphi_{\omega_2}$, $d\varphi_{\omega_3}$ ausgedrückt. Die Versoren der Vectoren der Hauptaxen dieses Ellipsoids sind die Versoren der Werthe von ϱ, welche der Gleichung

$$V\varrho\,\varphi_0\,\varrho = 0$$

genügen. Mit den vorliegenden Werthen von $d\varphi_{\omega_1}$, $d\varphi_{\omega_2}$, $d\varphi_{\omega_3}$ nimmt die Function $\varphi_0\,\varrho$ die durch die Gleichung

$$\varphi_0\,\varrho = x^{-2}\{\omega_1\,S\omega_1\,\varrho + \omega_2\,(1-s')\,S\omega_2\,(1-s')\,\varrho + [\omega_3\,(1-s') - s''\omega_1]\,S[\omega_3\,(1-s') - s''\omega_1]\,\varrho\} : (1-s')^2$$

bestimmte Form an. Die drei Wurzeln der vector Gleichung $V\varrho\,\varphi_0\,\varrho = 0$ sind die drei zu einander rechtwinkligen Einheitsvectoren β_1, β_2, β_3, mit der Eigenschaft, dass $\varphi_0\,\beta_1 = -c_1\,\beta_1$, $\varphi_0\,\beta_2 = -c_2\,\beta_2$, $\varphi_0\,\beta_3 = -c_3\,\beta_3$ wird. Da nun

$$c_2\,\beta_2 = -y^{-2}\{\omega_1\,S\omega_1\,\beta_2 + \omega_2\,S\omega_2\,\beta_2 + \omega_3\,S\omega_3\,\beta_2\}$$

und demnach

$$\varphi_0\,\beta_2 + c_2\,\beta_2 = y^{-2}\left\{\omega_1\,S\left[\omega_1\,(2s' + 3s'^2) - \frac{s''}{(1-s')^2}\,(\omega_3\,(1-s') - s''\,\omega_1)\right]\beta_2 - \omega_3\,Ss''\,\omega_1\,\beta_2\right\}$$

ist, denn x, y, z können als gleich gross angesehen werden, und da $\varphi_0\,\beta_2 + c_2\,\beta_2$ verschwinden soll, ist dies nach der letzten Gleichung nur möglich, wenn der Einheitsvector β_2 senkrecht zu ω_1 und ω_3 und mithin gleich ω_2 ist. Der Vector der mittleren Hauptaxe des Ellipsoids der Gestaltsänderung ist demnach $y\,\omega_2$ und liegt in der Wellenebene.

Die Versoren der beiden anderen Hauptaxen, β_1 und β_2, müssen danach in der Ebene der zum Vector ω_2 senkrechten Ebene der Vectoren ω_1 und ω_3 liegen und also in der Form $x'\,\omega_1 + z'\,\omega_3$ darstellbar sein; die Scalare x' und z' sind durch

die Gleichung $x'^2 + z'^2 = 1$ zu verbinden und der Vector $x'\omega_1 + z'\omega_3$ muss der Gleichung

$$\varphi_0 \varrho + c\varrho = 0$$

genügen, die auch den Scalar c bestimmt, durch den die Tensoren $c_1^{-1/2}$ und $c_3^{-1/2}$ dieser Hauptaxen gegeben sind. Nun wird mit dem vorigen Werthe von $\varphi_0 \varrho$ und der Ersetzung von ϱ durch $x'\omega_1 + z'\omega_3$ die letzte Gleichung die folgende:

$$0 = \frac{x^{-2}}{(1-s')^2}\{-\omega_1[x' - z's''(1-s') + x's''^2] - \omega_3[z'(1-s')^2 - x's''(1-s')]\} + cx'\omega_1 + cz'\omega_3.$$

Sie kann nur dadurch befriedigt werden, dass der Factor von ω_1 und der von ω_3 einzeln verschwinden und das führt nach Fortlassung des gemeinsamen Factors $-x^{-2}x' : (1-s')^2$ und nach Bezeichnung von $x^2 c(1-s')^2$ mit C und von $z' : x'$ durch A zu den beiden Gleichungen:

$$1 + s''^2 - C - As''(1-s') = 0,$$
$$-s''(1-s') + A((1-s')^2 - C) = 0.$$

Durch Elimination von C aus ihnen gelangt man zur quadratischen Gleichung:

$$A^2 - \frac{(s''^2 + 2s' - s'^2)}{s''(1-s')} A - 1 = 0,$$

welche die beiden Werthe:

$$A_1 = \frac{(s''^2 + 2s' + s'^2)}{2s''} + \sqrt{\frac{(s''^2 + 2s' + s'^2)^2}{4s''^2} + 1}$$

$$A_3 = \frac{(s''^2 + 2s' + s'^2)}{2s''} - \sqrt{\frac{(s''^2 + 2s' + s'^2)^2}{4s''^2} + 1}.$$

Da das Product $A_1 A_3 = -1$ ist, ist der Scalar

$$S\beta_1\beta_3 = Sx_1'x_3'(\omega_1 + A_1\omega_3)(\omega_1 + A_3\omega_3) = 0,$$

und die geforderte Rechtwinkligkeit der Versoren der zu bestimmenden Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung für die ermittelten Werthe derselben $x_1'(\omega_1 + A_1\omega_3)$ und $x_3'(\omega_1 + A_3\omega_3)$ damit bewiesen.

Aus der letzten der beiden Gleichungen zur Bestimmung von A und C ergeben sich dann die Werthe von c_1 und c_3 vermittelst der Gleichungen:

$$c_1 = x^{-2}\left\{1 - \frac{s''}{A_1(1-s')}\right\},$$

$$c_3 = x^{-2}\left\{1 - \frac{s''}{A_3(1-s')}\right\}.$$

Wenn s'' Null wird, ergiebt sich $A_1 = \infty$, $A_3 = 0$ und mithin

$$\beta_1 = \omega_3, \qquad \beta_3 = \omega_1,$$

wenn jedoch s' verschwindet, wird

$$A_1 = 1 + \frac{s''}{2} + \frac{s''^2}{8}, \qquad A_3 = -1 + \frac{s''}{2} - \frac{s''^2}{8},$$

und folglich

$$\beta_1 = U x_1' \left\{\omega_1 + \omega_3 + \left(\frac{s''}{2} + \frac{s''^2}{8}\right)\omega_3\right\},$$

$$\beta_3 = U x_3' \left\{\omega_1 - \omega_3 + \left(\frac{s''}{2} - \frac{s''^2}{8}\right)\omega_3\right\}.$$

Da nun s'' eine kleine Grösse ist, beträgt der Unterschied der Richtungen von β_1, beziehlich β_3, in den zuletzt betrachteten beiden Fällen fast 45°.

Danach erhalten wir für die Grösse der Dehnungen nach der Richtung der Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung von einem Punkte des betrachteten Körpers aus, also für $c_1^{-1/2} : x - 1$, $c_2^{-1/2} : y - 1$, $c_3^{-1/2} : z - 1$, die folgenden Ausdrücke:

$$c_1^{-1/2} : x - 1 = \frac{s''}{2A_1(1-s')} + \frac{3s''^2}{8A_1^2(1-s')^2},$$

$$c_2^{-1/2} : y - 1 = 0,$$

$$c_3^{-1/2} : z - 1 = \frac{s''}{2A_3(1-s')} + \frac{3s''^2}{8A_3^2(1-s')^2}.$$

Der elastische Körper von unendlich grosser Ausdehnung, in dem die behandelten ebenen Wellen sich fortpflanzen, mögen ein *Nichtkrystall* sein. Für ihn gelten dann die für einen solchen zuvor angegebenen Werthe der thermischen linearen Ausdehnungsindices a_1, a_2, a_3 nach den Richtungen jener Hauptaxen mit den soeben im vorliegenden Falle entwickelten Werthen von $(c_1^{-1/2} : x - 1)$, $(c_2^{-1/2} : y - 1)$, $c_3^{-1/2} : z - 1)$. Es ergiebt sich ferner mit den in diesem Falle anzuwendenden vorigen Werthen von β_1, β_2, β_3 und $d\varphi_{\omega_1}$, $d\varphi_{\omega_2}$, $d\varphi_{\omega_3}$, wenn Glieder von höherer als der zweiten Ordnung in Bezug auf die kleinen Grössen s' und s'' unberücksichtigt bleiben,

$$S\beta_1 U d\varphi_{\omega_1} = \frac{\left(1 + s' + s'^2 - \frac{s''^2}{2}\right)}{\sqrt{1 + A_1^2}}(-1 + s' - A_1 s''),$$

$$S\beta_2 U d\varphi_{\omega_1} = 0,$$

$$S\beta_2 U d\varphi_{\omega_1} = \frac{\left(1 + s' + s'^2 - \frac{s''^2}{2}\right)}{\sqrt{1 + A_3^2}}(-1 + s' - A_3 s''),$$

$$S\beta_1 U d\varphi_{\omega_2} = 0, \quad S\beta_2 U d\varphi_{\omega_2} = -1, \quad S\beta_3 U d\varphi_{\omega_2} = 0,$$

$$S\beta_1 U d\varphi_{\omega_3} = -\frac{A_1}{\sqrt{1 + A_1^2}}, \qquad S\beta_2 U d\varphi_{\omega_3} = 0,$$

$$S\beta_3 U d\varphi_{\omega_3} = -\frac{A_3}{\sqrt{1 + A_3^2}},$$

und danach infolge der früher entwickelten Gleichung zur Bestimmung des thermischen linearen Ausdehnungsindex nach einer beliebigen Richtung von einem Punkte eines Körpers, der sich in dieser Hinsicht wie ein Krystall verhält,

$$a_{d\varphi_{\omega_1}} = a + a'\left(1 + s' + s'^2 - \frac{s''^2}{2}\right)^2 \left\{\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right)\frac{(1 - s' + A_1 s'')^2}{(1 + A_1^2)}\right.$$
$$\left. + \left(\frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1\right)\frac{(1 - s' + A_3 s'')^2}{(1 + A_3^2)}\right\} + a''\left(1 + s' + s'^2 - \frac{s''^2}{2}\right)^2 \cdot$$
$$\left\{\left(\frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1\right)\frac{(1 - s' + A_1 s'')^2}{(1 + A_1^2)} + \left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right)\frac{(1 - s' + A_3 s'')^2}{(1 + A_3^2)}\right\},$$

$$a_{d\varphi_{\omega_2}} = a + a''\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) + a''\left(\frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1\right),$$

$$a_{d\varphi_{\omega_3}} = a + a'\left\{\left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) : (1 + A_1^{-2}) + \left(\frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1\right) : (1 + A_3^{-2})\right\}$$
$$+ a''\left\{\left(\frac{c_3^{-1/2}}{x} - 1\right) : (1 + A_1^{-2}) + \left(\frac{c_1^{-1/2}}{x} - 1\right) : (1 + A_3^{-2})\right\}.$$

Die *Veränderungen, welche die Gestaltsvariabeln erleiden, wenn sich die Temperatur eines Theichens um d*t *ändert*, also nach der früheren Bezeichnung die Werthe von $d_t m_1$, $d_t m_2$, $d_t m_3$, $d_t n_1$, $d_t n_2$, $d_t n_3$, welche früher für irgend eine stetige Gestaltsänderung $\varphi(\omega, t)$ eines Körpers entwickelt wurden, mögen hier nach einigen für den vorliegenden Fall angemessenen Umformungen folgen. Wenn man beachtet, dass, da β_1, β_2, β_3 drei zu einander senkrechte Einheitsvectoren sind,

$$d\varphi_{\omega_1} = -\beta_1 S\beta_1 d\varphi_{\omega_1} - \beta_2 S\beta_2 d\varphi_{\omega_1} - \beta_3 S\beta_3 d\varphi_{\omega_1},$$
$$d\varphi_{\omega_2} = -\beta_1 S\beta_1 d\varphi_{\omega_2} - \beta_2 S\beta_2 d\varphi_{\omega_2} - \beta_3 S\beta_3 d\varphi_{\omega_2},$$
$$d\varphi_{\omega_3} = -\beta_1 S\beta_1 d\varphi_{\omega_3} - \beta_2 S\beta_2 d\varphi_{\omega_3} - \beta_3 S\beta_3 d\varphi_{\omega_3},$$

ist, und deshalb

$$\begin{aligned} S d\varphi_{\omega_1} d\varphi_{\omega_2} = &- S\beta_1 d\varphi_{\omega_1} S\beta_1 d\varphi_{\omega_2} - S\beta_2 d\varphi_{\omega_1} S\beta_2 d\varphi_{\omega_2} \\ &- S\beta_3 d\varphi_{\omega_1} S\beta_3 d\varphi_{\omega_2}, \\ S d\varphi_{\omega_2} d\varphi_{\omega_3} = &- S\beta_1 d\varphi_{\omega_2} S\beta_1 d\varphi_{\omega_3} - S\beta_2 d\varphi_{\omega_2} S\beta_2 d\varphi_{\omega_3} \\ &- S\beta_3 d\varphi_{\omega_2} S\beta_3 d\varphi_{\omega_3}, \\ S d\varphi_{\omega_3} d\varphi_{\omega_1} = &- S\beta_1 d\varphi_{\omega_3} S\beta_1 d\varphi_{\omega_1} - S\beta_2 d\varphi_{\omega_3} S\beta_2 d\varphi_{\omega_1} \\ &- S\beta_3 d\varphi_{\omega_3} S\beta_3 d\varphi_{\omega_1} \end{aligned}$$

ist, und dass weiter

$$(S\beta_1 U d\varphi_{\omega_1})^2 + (S\beta_2 U d\varphi_{\omega_1})^2 + (S\beta_3 U d\varphi_{\omega_1})^2 = 1,$$
$$(S\beta_1 U d\varphi_{\omega_2})^2 + (S\beta_2 U d\varphi_{\omega_2})^2 + (S\beta_3 U d\varphi_{\omega_2})^2 = 1,$$
$$(S\beta_1 U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_2 U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_3 U d\varphi_{\omega_3})^2 = 1$$

ist, wird, während die Werthe von $d_t m_1$, $d_t m_2$, $d_t m_3$ ungeändert bleiben, mithin

$$d_t m_1 = a_{d\varphi_{\omega_1}} dt, \quad d_t m_2 = a_{d\varphi_{\omega_2}} dt, \quad d_t m_3 = a_{d\varphi_{\omega_3}} dt$$

gesetzt werden kann,

$$\begin{aligned} d_t n_1 = \Big\{ &\Big[a'(c_1^{-1/3} : x-1) + a''(c_2^{-1/3} : y-1) + a''(c_3^{-1/3} : z-1)\Big] \\ &\cdot \Big[-n_1\big((S\beta_1 U d\varphi_{\omega_1})^2 + (S\beta_1 U d\varphi_{\omega_2})^2\big) \\ &\qquad + 2 S\beta_1 U d\varphi_{\omega_1} S\beta_1 U d\varphi_{\omega_2}\Big] \\ &+ \Big[a''(c_1^{-1/3} : x-1) + a'(c_2^{-1/3} : y-1) + a''(c_3^{-1/3} : z-1)\Big] \\ &\cdot \Big[-n_1\big((S\beta_2 U d\varphi_{\omega_1})^2 + (S\beta_2 U d\varphi_{\omega_2})^2\big) \\ &\qquad + 2 S\beta_2 U d\varphi_{\omega_1} S\beta_2 U d\varphi_{\omega_2}\Big] \\ &+ \Big[a''(c_1^{-1/3} : x-1) + a''(c_2^{-1/3} : y-1) + a'(c_3^{-1/3} : z-1)\Big] \\ &\cdot \Big[-n_1\big((S\beta_3 U d\varphi_{\omega_1})^2 + (S\beta_3 U d\varphi_{\omega_2})^2 \\ &\qquad + 2 S\beta_3 U d\varphi_{\omega_1} S\beta_3 U d\varphi_{\omega_2}\Big]\Big\} dt, \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
d_t n_2 = \Big\{ & \Big[a' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a'' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_2 \left((S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_2})^2 + (S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_2} S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3} \Big] \\
& + \Big[a'' (c_1^{-1/2} : x-1) + a' (c_2^{-1/2} : y-1) + a'' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_2 \left((S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_2})^2 + (S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_2} S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_3} \Big] \\
& + \Big[a'' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_2 \left((S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_2})^2 + (S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_2} S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3} \Big] \Big\} \, dt,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
d_t n_3 = \Big\{ & \Big[a' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a'' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_3 \left((S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_1})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3} S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_1} \Big] \\
& + \Big[a'' (c_1^{-1/2} : x-1) + a' (c_2^{-1/2} : y-1) + a'' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_3 \left((S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_1})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_3} S\beta_2 \, U d\varphi_{\omega_1} \Big] \\
& + \Big[a'' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_3 \left((S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_1})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3} S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_1} \Big] \Big\} \, dt.
\end{aligned}
$$

Es wird deshalb nach dem Vorigen in diesem Falle

und $$d_t n_1 = 0 = d_t n_2,$$

$$
\begin{aligned}
d_t n_3 = \Big\{ & \Big[a' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a'' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_3 \left((S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_1})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_3} S\beta_1 \, U d\varphi_{\omega_1} \Big] \\
& + \Big[a'' (c_1^{-1/2} : x-1) + a'' (c_2^{-1/2} : y-1) + a' (c_3^{-1/2} : z-1) \Big] \\
& \cdot \Big[- n_3 \left((S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3})^2 + (S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_1})^2 \right) \\
& \qquad + 2 \, S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_3} + S\beta_3 \, U d\varphi_{\omega_1} \Big] \Big\} \, dt.
\end{aligned}
$$

In einem besonderen Falle lassen sich die *Werthe der Coefficienten a' und a''* bestimmen. Nach Messungen von R. Dahlander, der den thermischen linearen Ausdehnungsindex von Drähten aus Messing, Neusilber, Kupfer und Eisen im ungespannten und durch verschiedene Belastungsgewichte bewirkten gespannten Zustande ermittelt hat, findet er für die von ihm untersuchten Stoffe, dass der Unterschied dieses Index im gespannten und ungespannten Zustande wenn nicht ausschliesslich, doch wenigstens zum allergrössten Theile von der Aenderung herrührt, welche die elastischen Constanten des Stoffes bei Veränderung der Temperatur erleiden, durch welche sich die Grösse der Dehnung eines Drahtes bei unverändertem Spannungsgewichte mit der Temperatur ändert. Ein Draht aus nichtkrystallinischem Stoffe sei durch ein Gewicht p gespannt, sein Querschnitt sei q. Der Vector ω_1 liege in seiner Axe und sei von seinem Befestigungspunkte nach abwärts gerichtet. Die drei zu einander rechtwinkligen, unendlich kleinen Linien $x\omega_1$, $y\omega_2$, $z\omega_3$ von einem Punkte des Drahtes aus bleiben rechtwinklig nach der eben erwähnten Spannung desselben, sie bilden also die Hauptaxen des Ellipsoids der Gestaltsänderung für diesen Punkt. Ihre Dehnungen sind also die Werthe von

$$(c_1^{-1/2} : x - 1), \quad (c_2^{-1/2} : y - 1), \quad (c_3^{-1/2} : z - 1)$$

in diesem Falle, und werden, wenn wir uns die Streckung so ausgeführt denken, dass die durch sie entstehenden Aenderungen der Temperatur rasch ausgeglichen werden, nach den früher gegebenen Werthen von α_1, α_2, α_3 für eine Gestaltsänderung eines nichtkrystallinischen Körpers,

$$c_1^{-1/2} : x - 1 = p : qe, \quad c_2^{-1/2} : y - 1 = wp : qe = c_3^{-1/2} : z - 1.$$

Der Unterschied des linearen thermischen Ausdehnungsindex für Wärme in der Richtung der Drahtaxe im gespannten und ungespannten Zustande wird danach nach den zuvor gegebenen Ausdrücken für a_1, a_2, a_2 bei einem Nichtkrystall durch die Gleichung

$$a_1 - a = (a' + 2a''w)p : qe$$

bestimmt. Dieser Unterschied kann in den von Dahlander untersuchten Fällen zunächst gleich der Aenderung der Dehnung

des Drahtes gesetzt werden, welche dasselbe Gewicht p bei einer Steigerung der Temperatur um 1° C. und der sie begleitenden Aenderung der elastischen Constanten erzeugt. Es ergiebt sich in diesen Fällen demnach weiter

$$a_1 - a = -p D_t e : q e^2.$$

Durch Vergleichung der beiden letzten Gleichungen folgt, wenn wir den Quotienten $D_t e : e$ abkürzend mit b_e bezeichnen,

$$a' + 2a'' w = -b_e.$$

Es mag nun der Körper einer Gestaltsänderung unterworfen werden, welche aus drei gleich grossen, zu einander rechtwinkligen Dehnungen besteht. Die Richtungen derselben mögen beziehlich diejenigen von ω_1, ω_2, ω_3 sein. Für jedes Element des Körpers ist dann

$$m_1 = m_2 = m_3.$$

Die Gestaltsänderung soll als bei constanter Temperatur stattfindend angesehen werden, dann sind die Vectoren der durch sie entwickelten elastischen Kräfte nach den früher gegebenen Ausdrücken für sie vermittelst der Gleichungen

$$\alpha_1 = -m_1 (1-w)^2 \frac{e}{r} U d\varphi_{\omega_1},$$

$$= -m_1 \frac{e}{\left(3 - \frac{e}{v}\right)} U d\varphi_{\omega_1},$$

$$\alpha_2 = -m_1 \frac{e}{\left(3 - \frac{e}{v}\right)} U d\varphi_{\omega_2},$$

$$\alpha_3 = -m_1 \frac{e}{\left(3 - \frac{e}{v}\right)} U d\varphi_{\omega_3},$$

bestimmt. Jetzt mag derselbe Körper unter dem Einfluss derselben äusseren Kräfte drei gleiche, zu einander rechtwinklige Dehnungen m_1', m_2', m_3' beziehlich nach denselben Richtungen wie zuvor erleiden, aber jetzt bei der constanten Temperatur $t + dt$, während die soeben betrachtete Gestaltsänderung bei der constanten Temperatur t stattgefunden haben mag. Dann müssen auch, da die inneren und äusseren Kräfte nach Eintritt dieser Dehnungen im Gleichgewichte zu denken sind, die hierbei entwickelten elastischen Widerstandskräfte

dieselben wie zuvor sein. Wenn e und v, wie kurz zuvor die Werthe des Dehnungs- und Verdrehungsindex des betrachteten elastischen Körpers bei der Temperatur t bedeuten, ergeben sich für die Vectoren α_1, α_2, α_3 dieser elastischen Kräfte aus den allgemeinen Ausdrücken für diese Vectoren bei einem Nichtkrystall in diesem Falle die durch die folgenden Gleichungen bestimmten Werthe:

$$\alpha_1 = -\left[\frac{e}{3-\frac{e}{v}} + D_t \cdot \frac{e}{3-\frac{e}{v}}\, dt\right] m_1' U d\varphi_{\omega_1},$$

$$\alpha_2 = -\left[\frac{e}{3-\frac{e}{v}} + D_t \cdot \frac{e}{3-\frac{e}{v}}\, dt\right] m_1' U d\varphi_{\omega_2},$$

$$\alpha_3 = -\left[\frac{e}{3-\frac{e}{v}} + D_t \cdot \frac{e}{3-\frac{e}{v}}\, dt\right] m_1' U d\varphi_{\omega_3}.$$

Durch Gleichsetzung der beiden, für denselben Werth von α_1, beziehlich α_2 oder α_3 zerfallenen Ausdrücke ergiebt sich danach

$$m_1' - m_1 = e^{-1}\left(3-\frac{e}{v}\right)^{-1}\left(-3D_t e + \frac{e^2}{v^2} D_t v\right)(m_1 + (m_1' - m_1)).$$

Nun ist aber für die zuvor genannten Stoffe mit grosser Annäherung

$$m_1' - m_1 = a_1 - a,$$

und diese letztere Differenz ist wieder nach den zuvor gegebenen allgemeinen Ausdrücken für a_1, a_2, a_3 bei einem Nichtkrystall im vorliegenden Falle, in welchem $m_1 = m_2 = m_3$ ist, gleich $(a' + 2a'')m_1$; nimmt man dies für $a_1 - a$ und jenes für $m_1' - m_1$; so folgt aus dem Vorigen

$$a' + 2a'' = e^{-1}\left(3-\frac{e}{v}\right)^{-1}\left(-3D_t e + \frac{e^2}{v^2} D_t v\right)$$
$$: \left[1 - e^{-1}\left(3-\frac{e}{v}\right)^{-1}\left(-3D_t e + \frac{e^2}{v^2} D_t v\right)\right],$$

oder, wenn wir vorher $D_t e : e$ mit b_e und $D_t v : v$ durch b_v abkürzend bezeichnen,

$$a' + 2a'' = \left(3-\frac{e}{v}\right)^{-1}\left(-3b_e + \frac{e}{v} b_v\right) : \left[1 - \left(3-\frac{e}{v}\right)^{-1}\left(-3b_e + \frac{e}{v} b_v\right)\right].$$

Wir hatten zuvor gefunden

$$a' + 2a''\left(1 - \frac{e}{2v}\right) = -b_e.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergiebt sich danach, wenn man Glieder fortlässt, welche von höherer als der ersten Ordnung in Bezug auf die erfahrungsmässig kleinen Grössen b_e und b_v sind,

$$a'' = (-b_e + b_v)\left(3 - \frac{e}{v}\right)^{-1}$$

und

$$a' = -2a''w - b_e.$$

Da nun erfahrungsmässig b_e und b_v, welche die verhältnissmässige Aenderung des Dehnungs-, beziehlich Verdrehungsindex eines nichtkrystallinischen elastischen Körpers bei einer Erhöhung der Temperatur um 1^0 C. bezeichnen, kleine Grössen sind, so sind es auch im vorliegenden Falle die Factoren a' und a''. Sie sollen deshalb zunächst als kleine Grössen behandelt werden.

Berlin, den 26. Juli 1895.

6. *Ueber eine Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante der Gase und ihrer chemischen Werthigkeit; von Robert Lang.*

Die Versuche, eine Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante und der chemischen Constitution des Dielectricums zu finden, sind zahlreich. Man hat sich dabei hauptsächlich an die organischen Verbindungen gehalten, weil diese infolge ihrer übersichtlichen chemischen Zusammensetzung am ehesten die Auffindung einer etwa vorhandenen gesetzmässigen Beziehung erwarten lassen.

Für die Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe fand Hr. Tomascewski[1]) ein Wachsen der Dielectricitätsconstante mit wachsender Moleculargrösse. Hr. Tereschin[2]) hat dagegen keine Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante und der Moleculargrösse oder anderen Constanten finden können, die mehr als annäherungsweise die Beobachtungen darstellte. Sodann liegen zahlreiche Untersuchungen vor hinsichtlich der Gültigkeit der Lorentz'schen Gleichung

$$\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{const.},$$

in erster Linie die der Hrn. Landolt und Jahn.[3]) Hr. S. Pagliani[4]) stellte gewisse andere Formeln zwischen Moleculargewicht, Molecularvolumen und Anzahl der Atome in dem Molecül auf, welche durch die Erfahrung besser bestätigt werden sollten als die Lorentz'sche Formel. Hr. Runolfsson[5]) findet eine Beziehung zwischen Molecularwärme und Dielectricitätsconstante. Besonderen Erfolg hatte Hr. Ch. B. Thwing[6]), der seine Messungen nach einer von H. Hertz erdachten Methode

1) Tomascewski, Wied. Ann. **33.** p. 33. 1888.
2) S. Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889.
3) Landolt u. Jahn, Berl. Ber. 1892. p. 369.
4) S. Pagliani, Beibl. **17.** p. 842, 1080. 1893.
5) Runolfsson, Beibl. **17.** p. 134. 1893.
6) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 286. 1894.

anstellte und für die Dielectricitätsconstante flüssiger und fester Stoffe zur Formel gelangte

$$K = \frac{D}{M}(a_1 K_1 + a_2 K_2 + \ldots),$$

wo D die Dichte, M das Moleculargewicht, $a_1, a_2, \ldots, K_1, K_2 \ldots$ die Anzahl von Atomen oder Atomgruppen einer und derselben Art in dem Molecül bez. die Dielectricitätsconstante derselben bedeuten. Die Formel gibt für Wasser, eine grosse Reihe flüssiger organischer Verbindungen und eine Anzahl fester Körper (Eis, Schwefel, Gyps etc.) überraschend gut mit der Erfahrung stimmende Werthe der Dielectricitätsconstanten.

Eine Untersuchung des Zusammenhanges der Dielectricitätsconstante der Gase mit ihrer chemischen Zusammensetzung ist, soweit der Verfasser sehen kann, nicht angestellt. Hr. P. Lebedew[1]) hat zwar die Aenderungen der Dielectricitätsconstante von Dämpfen durch Druck, Temperatur und Aggregatzustandsänderung und ihre Beziehung zur Mossotti-Clausius'schen Formel untersucht, aber auf die chemische Constitution keine Rücksicht genommen. Und doch scheinen die Verhältnisse bei den Gasen, wie auch sonst, am einfachsten zu liegen. In der That hat sich dem Verfasser ein ausserordentlich einfacher Zusammenhang zwischen der Dielectricitätsconstante der Gase und der Werthigkeitssumme der in dem Molecül verbundenen Atome ergeben. Dieser Zusammenhang ist im Folgenden dargelegt.

I.

Beziehung der Dielectricitätsconstante zur chemischen Valenz.

Der Untersuchung sind die sorgfältigen Bestimmungen der Dielectricitätsconstanten der Gase durch Hrn. Boltzmann[2]) zu Grunde gelegt, die durch die nach anderer Methode bestimmten Werthe des Hrn. Klemenčič[3]) eine gute Bestätigung erfahren haben und welche auch in Uebereinstimmung sind mit dem Maxwell'schen Gesetz $n^2 = D$. Die Gase befanden sich bei den Beobachtungen auf Zimmertemperatur

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **44.** p. 288. 1891.
2) Boltzmann, Pogg. Ann. **155.** p. 403. 1875.
3) Klemenčič, Sitzungsber. der Wien. Akad. **91.** p. 712. 1885.

und unter dem jeweils herrschenden Luftdruck. Die Umrechnung auf 0° C. und 76 cm Barometerstand geschah mittels des einzigen über die Dielectricitätsconstante der Gase bekannten und von Hrn. Boltzmann[1]) aufgefundenen Gesetzes (eines physikalischen), dass $K-1$ dem Druck direct und der absoluten Temperatur indirect proportional ist. Setzt man die Dielectricitätsconstante des Aethers $= 1$, so fanden jene Forscher für die Dielectricitätsconstante K:

	Boltzmann	Klemenčič
Wasserstoff	1,000264	1,000264
Kohlenoxyd	1,000690	1,000694
Kohlensäure	1,000946	1,000984
Stickoxydul	1,000994	1,000158
Sumpfgas	1,000944	1,000952
Oelbildendes Gas	1,001312	1,001458

Die Uebereinstimmung der auf gleiche Gase sich beziehenden Werthe ist, wie man sieht, eine gute. Abweichende Werthe haben Ayrton und Perry[2]) angegeben; wir halten uns für berechtigt, sie ausser Acht zu lassen.

Bezeichnet man die Dielectricitätsconstante wie üblich mit K, so lassen sich die obigen Werthe auf die Form bringen

$$K = 1 + (K - 1).$$

Der erste Summand bezieht sich auf den Aether, der zweite muss also den Einfluss des betreffenden Gases angeben. $K-1$ heisst Electrisirungszahl und ist für Gase klein gegen 1. Bildet man nun für jedes Gas den Quotienten aus $K-1$ und der Werthigkeitssumme s der in dem Molecül enthaltenen Atome, so ergiebt sich folgende Tabelle.

Tabelle I.

	$(K-1).10^6$	$\frac{K-1}{s}.10^6$		$(K-1).10^6$	$\frac{K-1}{s}.10^6$
H_2	264	132	N_2O	994	124
	264	132		1158	145
CO	690	115	CH_4	944	118
	694	116		952	119
CO_2	946	118	C_2H_4	1312	109
	984	123		1458	121

1) Boltzmann, Pogg. Ann. **155**. p. 403. 1875.
2) Gordon, Electr. **1**. p. 130.

Die erste der Zahlen in den Spalten 2 und 3 bezieht sich jedesmal auf Boltzmann's, die zweite auf Klemenčič's Werthe. Angesichts der trotz guter Uebereinstimmung der Boltzmann'schen und Klemenčič'schen Zahlen vorhandenen Schwankungen wird man die Constanz der Zahlen der dritten Spalte merkwürdig finden. Das Mittel ergiebt

$$\frac{K-1}{s} \cdot 10^6 = 123.$$

Nur für Wasserstoff findet sich ein etwas höherer Werth, der aber, wie später gezeigt werden soll, seine ungezwungene Erklärung darin findet, dass 0° C. und 76 cm Bar. für die übrigen Gase „übereinstimmende Zustände" im Sinne van der Waals[1]) sind, für Wasserstoff aber nicht. Diese Regelmässigkeit, wie wir sie zunächst nennen wollen, lässt sich nun in zweierlei Weise weiter verfolgen, bez. bestätigen, nämlich einmal für die übrigen permanenten Gase und eine Anzahl anderer Gase und Dämpfe durch Berechnung von K aus dem absoluten Brechungsquotienten des Lichtes, sodann für einige Aethylverbindungen auch direct aus den Bestimmungen der Dielectricitätsconstante von Klemenčič. Es ergiebt sich folgende Tabelle.

Tabelle II.

	$(K-1).10^6$	$\frac{K-1}{s}.10^6$		$(K-1).10^6$	$\frac{K-1}{s}.10^6$
H_2	276	138	2. (CN)	1668	119
O_2	544	136	2. (PH_3)	1578	131
N_2	600	100	2. $COCl_2$	2318	145
CO	680	113	4. HCl	898	112
CO_2	898	112	2. SO_2	1330	111
NO	606	121	6. Cl_2	1544	129
N_2O	1006	126	3. H_2S	1288	107
CH_4	886	111	2. $(C_2H_5)_2O$	7440	133
C_2H_4	1356	113	10. $C_2H_5.Cl$	15520	111
CN.H	902	113	10. $C_2H_5.Br$	15460	110

Die Werthe $K-1$ in dieser Tabelle sind, mit Ausnahme der drei letzten, aus dem absoluten Brechungsquotienten des Lichtes[2]) berechnet und beziehen sich auch auf 0° C. und

---

4) van der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes p. 127. 1881.

2) Wüllner, 2. p. 193.

76 cm Bstd., die drei letzten Angaben sind directe Beobachtungen von Hrn. Klemenčič.

Was zunächst den ersten Theil von Tabelle II betrifft, so sieht man, dass die Werthe der dritten Spalte für die gleichzeitig in Tabelle I und II vorkommenden Gase sich in wünschenswerther Uebereinstimmung befinden, und ferner, dass auch für die anderen Gase O, N, NO, CN. H sich Werthe ergaben, die nicht weit vom früheren Mittel 123 abweichen. Für H ergiebt sich wieder ein höherer und zwar fast derselbe Werth wie in Tabelle I. Auch der Werth für O überschreitet das Mittel erheblich, was bei der grossen und entscheidenden Rolle, die der Sauerstoff bei der Electricitätserregung spielt, nicht verwunderlich ist.[1]) Ebensowenig kann der niedere Werth für Stickstoff befremden im Hinblick auf Lord Rayleigh's und Prof. Ramsay's Entdeckung, dass atmosphärischer und „chemischer" Stickstoff sich so verschieden verhalten. Das Mittel aus der ersten Hälfte von Tabelle II ist 118.

Zum zweiten Theil der Tabelle II ist zu bemerken, dass die den chemischen Molecularformeln vorgesetzten kleinen Zahlenfactoren die Anzahl der in einer Gruppe vereinigten Molecüle bedeuten. Es wurde also die auch sonst in der Chemie nöthige und zulässige Annahme gemacht, dass die Molecüle zu Complexen vereinigt sind. Trotz der theilweise complicirten Constitution der hier aufgezählten Gase bez. Dämpfe entfernen sich die Werthe der dritten Spalte nicht allzuweit vom früheren Mittelwerth. Uebrigens ist das Mittel aus dem zweiten Theil 121 und fällt zugleich zusammen mit dem Mittel aus sämmtlichen Werthen beider Tabellen.

Wie man sieht, ist die gefundene Regelmässigkeit so gross, als sie überhaupt angesichts der in der Methode liegenden Beobachtungsfehler und der Heterogenität des dem Verfasser verfügbaren Zahlenmaterials erwartet werden kann. Wir betrachten daher die gefundene Regelmässigkeit als allgemein gültig und kommen zum Schlusse, *dass für alle Gase bei 0° C. und 76 cm Bar. der Quotient aus der Electrisirungszahl K — 1 und der Werthigkeitssumme s der in dem Molecül oder der Molecülgruppe vereinigten Atome eine Constante ist.* Wir bezeichnen

1) Vgl. C. Christiansen, Wied. Ann. **53.** p. 427. 1894.

diese Constante als *dielectrische Valenzconstante* und mit dem Buchstaben v, sodass also

$$(1) \qquad v = \frac{K-1}{s} = 121 \,.\, 10^{-6}.$$

Nach dem von Hrn. Boltzmann gefundenen Gesetz ist für jedes Gas $K-1$ dem Druck direct und der absoluten Temperatur indirect proportional. Man kann beide Aussagen zusammenfassen in den Satz: Die Electrisirungszahl $K-1$ ist der Dichte des Gases proportional. In der That zeigt dies auch die Mossotti-Clausius'sche Formel, welche mit Rücksicht auf die Grössenordnung der bei den Gasen auftretenden Werthe übergeht in

$$(2) \qquad \frac{K-1}{3} \cdot \frac{1}{d} = \frac{1}{D},$$

wo d die Dichte und D eine charakteristische Constante des betreffenden Gases bedeutet.

Auf die Folgerungen aus dieser Gleichung, wenn man auf sie die Gleichung (1) anwendet in Bezug auf den durch $K-1/3$ dargestellten Werth der Raumerfüllung und die Beziehung der für verschiedene Gase gültigen Constanten D gehen wir hier nicht ein. Für die Bestimmung der Dichte d nimmt die Chemie mit Avogadro an, dass in gleichen Räumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Molecüle vorhanden seien. Ob dies streng zutrifft, lässt sich natürlich nicht entscheiden; als Auskunftsmittel dient in vielen Fällen das Dulong-Petit'sche Gesetz. Hält man dafür, dass Gase in „übereinstimmenden Zuständen" sind, wenn ihre van der Waals'schen Gleichungen[1]) bezogen auf den kritischen Zustand gleich sind, so würden die besprochenen Voraussetzungen nicht zutreffen. Wenn man die Angaben von Hrn. Olszewski[2]) über kritischen Druck und kritische Temperatur zu Grunde legt, so haben für den durch 0° C. und 76 cm Bar. bestimmten Zustand die Quotienten 1 Atm./kritischer Druck und 273/kritische Temperatur folgende Werthe:

---

1) l. c. p. 127.

2) Olszewski, Zeitschr. f. phys. Chem. **16.** p. 384. 1895.

	Druck	Temperatur
H_2	0,05	5,0
N_2	0,028	2,1
CO	0,028	2,0
O_2	0,020	1,7
NO	0,014	1,5
CH_4	0,018	1,4

Während also die fünf zuletzt aufgeführten Gase ungefähr gleiche Verhältnisse aufweisen, sind dieselben für Wasserstoff mehr als das Doppelte der anderen. Damit hängt wohl auch das abnorme Verhalten des Wasserstoffs bei der Compression, seine Abweichung vom Boyle'schen Gesetz, zusammen. Da nun der Einfluss des Druckes auf die Dielectricitätsconstante den der Temperatur überwiegt, so wird es erklärlich, dass die dielectrische Valenzconstante des Wasserstoffs für 0° C. und 76 cm Bstd. grösser ausfällt, als für die anderen Gase.

Die abnorme Grösse der dielectrischen Valenzconstante des Sauerstoffs, die übrigens nicht direct beobachtet, sondern aus dem Brechungsquotienten des Lichtes errechnet ist, erklärt sich vielleicht aus der Neigung des Sauerstoffs zur Ozonbildung, auf die Schönbein aufmerksam machte und die kürzlich auch Hr. C. Christiansen[1]) zur Erklärung der hervorragenden Rolle des Sauerstoffs bei seinen Electrisirungsversuchen heranzog. Denn wenn ein Theil der in der Raumeinheit enthaltenen Sauerstoffmolecüle O_3 statt O_2 ist, so muss die dielectrische Valenzconstante entsprechend grösser werden. Sollte sich diese Anschauung in der Zukunft als richtig erweisen, so würde die Bestimmung der Valenzconstante ähnliche Dienste leisten, wie jetzt die Bestimmung der electrolytischen Leitfähigkeit von Lösungen für den Dissociationszustand des gelösten Körpers.

Einzelne grössere Abweichungen vom Mittelwerth bei den übrigen Gasen dürften theilweise als Beobachtungsfehler anzusehen, theilweise in ähnlicher Weise wie beim Sauerstoff durch Bildung ungleicher Molecülcomplexe zu erklären sein.

Uebrigens wünscht der Verfasser den oben gefundenen Werth der dielectrischen Valenzconstante nur als vorläufig betrachtet zu wissen. Es wird Aufgabe künftiger experimenteller Untersuchungen sein, den genauen Werth zu ermitteln.

1) C. Christiansen, Wied. Ann. **37**. p. 576. 1889.

II.

Theoretisches.

Es ist nicht schwer, sich das in (1) empirisch aufgestellte Gesetz anschaulich zu machen und damit eine Art Beweis zu geben.

Stellen wir uns einen Condensator vor mit ebenen Platten von der Grösse S im Abstand h voneinander. Das Dielectricum sei entweder der reine Aether oder ein Gas von 0° C. und 76 cm Bar. mit binären Molecülen aus r-werthigen Atomen. Die Dielectricitätsconstante des Aethers $= 1$ gesetzt, so ist die des Gases nach (1) $1 + sv = 1 + 2rv$. Die geometrische Capacität des Condensators ist

$$C = \frac{S}{4\pi h}. \tag{2}$$

Wird nun die eine Platte zur Erde abgeleitet, die andere zum Potential V electrisirt, so ist die Ladung bei Aetherfüllung CV, bei Gasfüllung $(1+2rv)CV$. Bei gleicher Potentialdifferenz ist also, wie bekannt, die Ladung im zweiten Fall grösser als im ersten. Umgekehrt ist bei gleicher Ladung für Aether eine grösssre Potentialdifferenz nöthig als für Gas. Wir setzen die Ladung $= Q$, das Potential für Aetherfüllung des Condensators $= V_0$, für Gasfüllung V, so ist für Aether

$$Q = C V_0, \tag{3}$$

für das Gas

$$Q = (1 + 2rv) C V, \tag{4}$$

also

$$V = \frac{V_0}{1 + 2rv} = V_0(1 - 2rv). \tag{5}$$

Die letztere Umformung ist gestattet wegen der Kleinheit von v im Vergleich mit 1 und weil r stets eine kleine Zahl ist.

Die im Condensator aufgespeicherte Energie beträgt daher für Aether

$$\tfrac{1}{2} Q V_0 = \tfrac{1}{2} C V_0, \tag{6}$$

für das Gas

$$\tfrac{1}{2} Q V = \tfrac{1}{2}(1 + 2rv) C V^2, \tag{7}$$

$$= \tfrac{1}{2} C V^2 + rv C V^2, \tag{7'}$$

$$= \tfrac{1}{2} C V_0^2 - rv C V_0^2, \tag{7''}$$

wenn wir uns gestatten, Grössen von der Ordnung v^2 zu vernachlässigen.

Bei gleicher Ladung ist also die im Condensator mit Gasfüllung aufgespeicherte Energie nach (7″) kleiner als bei reiner Aetherfüllung. Wichtiger aber ist für uns, was (7′) lehrt. $\frac{1}{2}CV^2$ stellt die Energie vor, die ein Aethercondensator besässe, wenn er zum Potential V geladen würde. Nach (7′) hat daher der zum selben Potential V geladene Gascondensator eine um $rvCV^2$ grössere Energie. Diesen Mehrbetrag verdankt er der Gasladung. Da nun nach Maxwell die ganze Energie des Condensators ihren Sitz im Dielectricum hat, welches durch das Laden in einen Spannungszustand versetzt wurde, so sind wir durch (7′) zum Schlusse genöthigt, dass $\frac{1}{2}CV^2$ die Spannungsenergie des Aethers, $rvCV^2$ die der Gasmolecüle darstellt. Beide lagern sich additiv übereinander. In was die Spannung des Aethers besteht, kann hier füglich unerörtert bleiben; den Spannungszusand der Materie, des Gases, aber können wir uns kaum anders vorstellen, als in der von Grotthus eingeführten Art, dass die Gasmolecüle eine Art Ketten bilden, die sich zwischen den Condensatorplatten ausspannen. Die Glieder dieser Kette sind die Molecüle, deren Atome durch die electrische Kraft im Aether auseinandergezogen werden entgegen ihrer electrostatischen Valenzanziehung. Die Spannung der Kette muss daher lediglich der chemischen Werthigkeitssumme der Molecüle proportional sein, da wir ja heute annehmen, dass die Valenzladungen gleich sind. *Das aber ist die Beziehung, die durch Gleichung (1) ausgedrückt ist.*

Die hier vorgetragene Anschauung vom Spannungszustand innerhalb einer Gasmasse deckt sich mit derjenigen, welche Hr. J. J. Thomson[1]) entwickelt. Derselbe denkt sich gleichfalls, dass die Gasmolecüle sich nach Art der Grotthusketten anordnen und zwar zu längeren Kettenstücken, deren Länge unmittelbar durch die Länge der Schichtung des Lichtes der Entladung gegeben werde. Ob bei der Ladung eines Condensators unterhalb des Entladungspotentials nicht schon solche grössere Kettenstücke entstehen oder die ganze Kette ohne Zerfall ein gleichförmiges Gefüge hat, muss hier dahingestellt bleiben. An der Proportionalität der Spannungsenergie mit

1) J. J. Thomson, Rec. Research. p. 189 ff. 1893.

der Werthigkeitssumme des Molecüls wird dadurch nichts geändert.

Das hier gezeichnete Bild ist zunächst ein statisches, für ruhende Molecüle gültig. Es wird aber auch für bewegte Molecüle gelten, da gegenüber der Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrischen Kraft die Geschwindigkeiten der materiellen Molecüle verschwinden.

Man könnte auch daran denken, dass ein Theil der Gasmolecüle dissociirt sei und dass sich ähnlich wie im Voltameter an den Condensatorplatten Doppelschichten ausbilden, sodass diese polarisirt würden. Es sind mir keine Versuche bekannt, welche auf diesen Gegenstand gerichtet sind für Ladungen bei so niederem Potentialunterschied, dass keine Entladung eintritt. Wohl aber haben Perrot 1861 und W. Giese 1882 auf die electrolytische Natur der Entladung hingewiesen. Da nach Gleichung (5) $V = V_0 - 2rvV_0$ ist, so wäre nach dieser Auffassung ein Theil von $2rvV_0$ als electromotorische Gegenkraft der Polarisation anzusehen, während der übrige Theil den Spannungswiderstand der Atome der Gasmolecüle angiebt. Ein Einwand von chemischer Seite wäre wohl kaum zu befürchten, da die Rechnung zeigt, dass selbst im äussersten Falle, der nicht zutreffend sein kann, nämlich wenn bis zur Entladung nur Polarisation der Platten durch freie Ionen, keine Spannung im Gas selbst, stattfände, der Dissociationsgrad so klein sein könnte, dass er für keine chemische Methode nachweisbar ist. Um diese Rechnung für Wasserstoff auszuführen, bedeute V_e das Entladungspotential. Nach (2) und (7') ist dann die Polarisationsarbeit für den Quadratcentimeter Plattenfläche

$$v \cdot \frac{1}{4\pi h} \cdot V_e^2.$$

Nun beträgt nach A. Liebig[1]) das Entladungspotential für $h = 1$ cm rund 63 electrostatische Einheiten. Freilich waren bei Liebig's Versuchen die Platten nicht eben, sondern Kugelflächen von 9,76 cm Radius. Da es jedoch hier nur auf die Grössenordnung ankommt, wird man den angegebenen Potential-

1) A. Liebig, Phil. Mag. 24. p. 112. 1887.

werth unbedenklich benutzen können. Die Rechnung ergiebt für jene Arbeit

$$38{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ Ergs.}$$

Diese Arbeit lässt sich noch anders ausdrücken. Die positiven Metallionen der einen Platte ziehen die negativen H-Ionen mit der Kraft V/h an. Da die mittlere Entfernung der H-Ionen von der Platte $h/2$ und eine Valenzladung nach F. Richarz[1]) $129 \cdot 10^{-12}$ electrostatische Einheiten beträgt, so ist die Polarisationsarbeit für 1 qcm Plattenfläche, die Zahl der Ionen $= 2n$ gesetzt,

$$n \cdot 129 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{h}{2} \cdot \frac{V_e}{h} \text{ Ergs},$$

oder mit dem obigen Werthe von V_e

$$\tfrac{1}{2} n \cdot 81{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ Ergs},$$

und daher die ganze Polarisationsarbeit für beide Platten pro Quadratcentimeter

$$n \cdot 81{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ Ergs.}$$

Hieraus folgt

$$n = 4{,}7 \cdot 10^{8}$$

und daher die Zahl der dissociirten Molecüle $4{,}7 \cdot 10^{8}$.

Da die Zahl der H_2-Molecüle im Cubikcentimer bei 0° C. und 76 cm Bstd. nach Richarz 10^{20} ist, so ist der Dissociationsgrad

$$\gamma = 4{,}7 \cdot 10^{8} / 10^{20} = 3{,}7 \cdot 10^{-12}.$$

Dies wäre das Maximum des Dissociationsgrades für Wasserstoff von 0° C. und 76 cm Bstd., der für die Annahme ausschliesslicher Polarisation nöthig wäre. In Wirklichkeit wird es sich um noch geringere Grade handeln. Man wird zugeben, dass keine chemische Methode fein genug ist zu ihrem Nachweis. Bei Lösungen fester oder flüssiger Körper in Flüssigkeiten beträgt der Dissociationsgrad gewöhnlich einige Procent, hier und da bis zu 100 Proc.

Gewisse Erscheinungen machen es nicht unwahrscheinlich, dass der Spannungszustand im Gas durch beide Vorgänge gleichzeitig, durch Ausbildung Grotthus'scher Ketten und Polarisation der Platten durch Ionen, sich entwickelt.

1) F. Richarz, Wied. Ann. **52.** p. 397. 1894.

Wir haben in diesem Abschnitt vorausgesetzt, dass wir es mit binären gesättigten Molecülen zu thun haben. Unsere Gleichung (1) gilt aber, wie die Erfahrung an complicirteren Molecülen und Molecülcomplexen, gesättigten und ungesättigten, zeigt, allgemein. Wir stossen auf eine ähnliche Schwierigkeit wie die Electrolyse bei den ungesättigten Verbindungen. Hier wie sonst lässt sich dieselbe aber heben durch die Annahme, dass die Ionen das Vorzeichen ihrer Valenzladungen wechseln können oder wenigstens von einem Atom zum anderen verschieden haben. Es genügt also z. B. für CO anzunehmen, dass die zwei freien Valenzladungen des vierwerthigen *C* in dem einen Molecül positiv, in dem anderen negativ sind, wozu allerdings noch die weitere, nicht unwahrscheinliche Annahme kommt, dass die positiven und negativen Ladungen durchschnittlich gleich oft vorkommen, um so das Gas electrisch neutral zu machen. Im Hinblick auf die Annahme freier Ionen in Flüssigkeiten scheint hierin nichts Ungereimtes zu liegen.

Heilbronn, den 13. März 1895.

7. *Messung der Dielectricitätsconstanten verflüssigter Gase und die Mossotti-Clausius'sche Formel;* von *F. Linde.*

(Hierzu Taf. III Fig. 5—18.)

Die Dielectricitätsconstanten (D. C.) einer grossen Anzahl von Gasen und Dämpfen sind bekannt, besonders durch Messungen von Boltzmann[1]), Klemenčič[2]) und Lebedew[3]). Die D. C. derselben Substanzen in flüssigem Zustand sind experimentell bestimmt fast bei allen denen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck flüssig sind.

Die Mossotti-Clausius'sche Formel:

$$\frac{K+2}{K-1}d = D = \text{const.} \quad \text{oder} \quad K = \frac{D+2d}{D-d},$$

wo K die D. C., d die Dichte, D die sogenannte Maximaldichte einer Substanz, gestattet die D. C. derselben für einen Aggregatzustand aus derjenigen in einem anderen Aggregatzustand zu berechnen. Für diejenigen Substanzen, bei welchen die D. C. in beiden Zuständen bekannt ist, hat Lebedew l. c. den Gültigkeitsbereich der Formel besprochen. Er fand sie geeignet 1. bei vielen Substanzen zu oben genannter Berechnung, 2. zur Berechnung der Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur innerhalb eines Aggregatzustandes.

In der vorliegenden Arbeit ist die Lösung der Aufgabe versucht, durch Messung der D. C. einiger sehr flüchtiger Substanzen in flüssigem Zustande weiteres Material zur Prüfung obiger Formel zu liefern, und diese Prüfung dann durchzuführen.

Es kam zunächst die nur bei sehr schlechten Leitern anwendbare, von Schiller[4]) angegebene Methode zur An-

1) Boltzmann, Wien. Ber. **69.** p. 795. 1874; Pogg. Ann. **155.** p. 403. 1875.

2) Klemenčič, Wien. Ber. **91.** p. 712. 1885.

3) Lebedew, Wied. Ann. **44.** p. 288. 1891.

4) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.

wendung, welche im wesentlichen in der Messung der Schwingungsdauer electrischer Schwingungen in einem ungeschlossenen Leiter besteht. Die Ergebnisse der dieser Methode zu Grunde liegenden Rechnung, wie sie Schiller durchgeführt hat, sind kurz folgende: Ist p der Selbstinductionscoefficient, w der Widerstand, c die electrostatische Capacität der ungeschlossenen secundären Spule eines Inductoriums, so treten in derselben beim Oeffnen des Primärstromes electrische Schwingungen auf, wenn:

$$\frac{1}{4}\left(\frac{w}{p}\right)^2 < \frac{1}{pc}$$

ist. Die Schwingungsdauer derselben ist:

$$T_0 = \sqrt{pc(\pi^2 + \lambda^2)}, \quad \text{wo} \quad \lambda = \frac{1}{2}\frac{w}{p}T_0$$

das natürliche logarithmische Decrement der Schwingungen bedeutet. Verbindet man das eine Ende der secundäre Spule mit einem Luftcondensator von der Capacität C, so geht T_0 über in:

$$T_1 = \sqrt{p(c + C)(\pi^2 + \lambda^2)}.$$

Tritt in demselben Condensator an die Stelle der Luft ein Dielectricum von der D. C. K, so wird die Schwingungsdauer:

$$T_2 = \sqrt{p(c + KC)(\pi^2 + \lambda^2)}.$$

Es folgt:

$$K = \frac{T_2^2 - T_0^2}{T_1^2 - T_0^2}.$$

Isolirt das Dielectricum nicht vollkommen, so wird die Dämpfung grösser. Es muss dann T_2 auf die gleiche Dämpfung umgerechnet werden, wie sie für T_1 und T_0 gilt, oder es müssen alle drei Werthe der Schwingungsdauer durch Multiplication mit $\sqrt{1 + \lambda^2/\pi^2}$ auf die ohne Dämpfung geltenden reducirt werden.

Das wichtigste der zur Messung der Schwingungsdauer nöthigen Instrumente ist der von Schiller l. c. eingehend beschriebene Helmholtz'sche Pendelunterbrecher. Er besteht bekanntlich aus zwei Contacten, welche durch ein immer aus gleicher Höhe herabfallendes schweres Pendel aufgeschlagen werden können. Die Lage des einen ist fest, die des anderen ver-

änderlich und kann durch eine Mikrometerschraube mit Trommeltheilung genau ermittelt werden. Die Verschiebung um einen Scalentheil der letzteren verändert die Zeit, welche zwischen dem Aufschlagen der Contacte verstreicht, um ungefähr ein Milliontel Secunde.

Die Messung der Schwingungsdauer geschieht in folgender Weise: Das eine Ende der secundären Spule eines Inductoriums ist durch den feststehenden Contact des Pendelunterbrechers mit dem einen Quadrantenpaare eines Electrometers verbunden, während das andere Ende der Spule und das zweite Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet sind. Der primäre Strom ist durch den beweglichen Contact des Unterbrechers geschlossen, sodass die Zeitdifferenz zwischen dem Oeffnen des Primärstromes und dem Abtrennen des Electrometers von der secundären Spule beliebig variirt und genau gemessen werden kann. Man beobachtet die Umkehrpunkte der Schwingungen, d. h. diejenigen Stellungen des beweglichen Contactes, bei welchen die Ladung des Electrometers ihr Vorzeichen wechselt. Die Verschiebung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stellungen dieser Art ist dann die Schwingungsdauer, ausgedrückt in Scalentheilen der Trommel. Drei Werthe der Schwingungsdauer sind zu ermitteln: einmal, wenn nur Rolle und Electrometer den secundären Leiter bilden, sodann, wenn der Messcondensator mit Luft hinzugeschaltet ist, schliesslich, wenn derselbe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt ist.

Ausser dem Pendelunterbrecher, bezüglich dessen näherer Beschreibung ich auf Schiller's Arbeit verweise — ich benutzte dasselbe Exemplar, wie Schiller — waren erforderlich: ein Inductorium, ein Electrometer und ein Messcondensator. Ersteres war ein gewöhnlicher Schlittenapparat. Das Electrometer, Mascart'scher Construction, hatte eine bifilar an einem Seidenfaden aufgehängte Nadel, welche durch Platindraht und concentrirte Schwefelsäure mit dem einen Pol einer Zamboni'schen Säule dauernd verbunden war. Der andere Pol der letzteren, sowie das eine Quadrantenpaar und das Gehäuse standen mit der Wasserleitung in Verbindung. Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr, Spiegel und Scala aus ca. 3 m Entfernung. Bei dieser Anordnung verursachte die Ladung des isolirten Quadrantenpaares auf 1 Volt einen ersten

Ausschlag von 200 Scalentheilen. Der Messcondensator war von Hrn. Arons construirt, welcher ursprünglich die Messungen selbst ausführen wollte, sie aber später, durch andere Arbeiten verhindert, mir übertrug. Er besteht aus drei ineinander gesteckten schmiedeeisernen Cylindern. Der innerste ist massiv, 6 cm dick, 20 cm lang und ist durch je 3 radiale Eisenstifte an jedem Ende fest und leitend mit dem äussersten Cylinder verbunden, welcher bei gleicher Länge 7,5 cm inneren, 8 cm äusseren Durchmesser hat. Zwischen diesen ist durch Hartgummistückchen isolirt der mittlere Cylinder befestigt. Er ist bei 6,4 cm innerem, 6,9 cm äusseren Durchmesser, 1,6 cm kürzer, als die beiden anderen. Die Art der coaxialen Befestigung geht aus den beiden Zeichnungen, Fig. 5 und 6, Maassstab 1:4, hervor.

Dieser Apparat sitzt in einem schmiedeeisernen cylindrischen Gefäss, welches unten durch einen ebenen Boden verschlossen, oben mit einem Flansch zum Aufschrauben des Deckels versehen ist. Der Cylinder ist 25 cm lang und im Lichten 9 cm weit bei einer Wandstärke von 0,8 cm, während Flansch und Deckel einen Durchmesser von 20 cm, eine Dicke von 1,5 cm haben. Ersterer ist mit einer Nute, letzterer mit einem in diese passenden erhöhten Ring versehen, welche mit Hülfe eines in die Nute gelegten Bleiringes die Dichtung besorgen.

Der äusserste und innerste Cylinder des Condensators sind durch das Einsetzen in das zur Erde abgeleitete Gefäss ebenfalls abgeleitet. Der Sicherheit halber wird noch eine Feder aus blankem Kupferdraht zwischen den äusseren Cylinder und die Gefässwand geklemmt. An den mittleren, isolirten Cylinder ist ein kurzer, dicker Kupferdraht angelöthet; ein Klemmschräubchen verbindet diesen mit einem dünnen Kupferdraht, welcher mit Siegellack in eine Glascapillare gekittet ist. Letztere ist in die Durchbohrung eines in der Gefässwand verschraubten und verlötheten Bolzens gesteckt und durch einen Gummiring, welcher sich an eine Verdickung am Ende der Capillare anlegt, gedichtet (vgl. Fig. 6). Hierdurch wird der Draht isolirt aus dem Gefäss heraus zu dem mit dem Electrometer verbundenen Ende der secundären Spule geführt.

Die Zuführung des zu condensirenden Gases geschieht durch ein Rohr, welches in der Mitte des Deckels eingeschraubt und durch einen Hahn verschliessbar ist. Zwischen Hahn und Deckel hat das Rohr zwei seitliche Ansätze, welche durch starke Glasplatten geschlossen sind; letztere werden durch Ueberwurfmuttern festgehalten und durch Gummiringe gedichtet (vgl. Fig. 6). Diese Vorrichtung dient mit Hülfe eines Schwimmers dazu, die Höhe der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefäss zu ermitteln. Der Schwimmer besteht aus einer runden Korkplatte von 8 cm Durchmesser und 1 cm Dicke, welche mit drei Glasfüssen auf dem massiven Cylinder des Condensators ruht. Ein in der Mitte derselben befestigtes Stück 2 mm dicken Aluminiumdrahtes ragt in das Rohr hinein und hat an der Stelle, wo er durch die Glasplatten gesehen wird, eine eingefeilte Marke. Sobald die Oberfläche der Flüssigkeit hoch genug über dem Condensator steht, wird der Schwimmer gehoben und die Marke steigt im Rohre.

Bei der Versuchsanordnung ist hauptsächlich auf zwei Umstände zu achten. Erstens müssen alle nicht zur Erde abgeleiteten Theile der Leitung, also die Verbindung des einen Pols des Inductoriums mit dem mittleren Cylinder des Condensators und mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers, sehr gut isolirt sein, weil sonst die Schwingungen stark, unter Umständen bis zum aperiodischen Abfall gedämpft werden. Zweitens muss die Capacität des ganzen Systems ausser dem Condensator während einer ganzen Messung, d. h. der Bestimmung der drei Werthe der Schwingungsdauer, aus welchen die D. C. berechnet wird, möglichst constant gehalten werden. Um beides zu erleichtern, ist die Leitung von dem festen Contact des Unterbrechers bis zum Electrometer — ca. 2,4 m — durch ein 1 cm weites Glasrohr geführt, welches mittels durchbohrter Paraffinpfropfen in einem 4 cm weiten, zur Erde abgeleiteten Messingrohr festgelegt ist.

Ferner muss dafür gesorgt werden, dass alle die Capacitäten, welche bei der Messung *mit* Condensator die Schwingungsdauer beeinflussen, durch das Einfüllen der Flüssigkeit aber nicht geändert werden, schon bei der Messung *ohne* Condensator angefügt sind. Dies gilt besonders für die Zuleitung durch die Gefässwand, denn die Capacität des in die Glas-

capillare eingekitteten Drahtstückes darf wegen seiner sehr kleinen Entfernung von der abgeleiteten Gefässwand, zumal bei der relativ hohen D. C. des Glases, nicht vernachlässigt werden. Bei der Messung der Schwingungsdauer ohne Condensator wurde daher der Zuleitungsdraht aus dem oben genannten Klemmschräubchen gelöst. Allerdings ändert sich die Capacität des innerhalb des Gefässes verlaufenden Theils der Leitung bei der Füllung mit Flüssigkeit, indem die von ihm ausgehenden Kraftlinien zum Theil die Flüssigkeit durchsetzen; aber wenn man dafür sorgt, dass der Draht möglichst weit von den abgeleiteten Metalltheilen entfernt bleibt, so ist seine Capacität überhaupt so klein, dass sie gegenüber derjenigen des Condensators verschwindet.

Schwierig ist es, den Einfluss der Hartgummistückchen, mittels welcher der mittlere Cylinder festgehalten ist, auf die Capacität in Rechnung zu setzen. Eine rohe Rechnung ergiebt folgendes: Ist A der freie, B der von Hartgummi bedeckte Theil der Oberfläche des mittleren Cylinders, K die D. C. des Hartgummis, K_1 die der Flüssigkeit, ist ferner unter Annahme eines bis zum Cylinderrand homogenen Feldes c die Capacität der Flächeneinheit des mittleren Cylinders für Luft als Dielectrikum, so ist die Capacität des Condensators mit Luft:

$$C_0 = Ac + KBc,$$

mit der Flüssigkeit:

$$C_1 = K_1 Ac + KBc.$$

Es folgt:

$$K_1 = \frac{C_1}{C_0}\left(1 + K\frac{B}{A}\right) - K\frac{B}{A}.$$

Die ohne Berücksichtigung der Hartgummistücke berechnete D. C. ist:

$$K_1' = \frac{C_1}{C_0};$$

die Correctur wird daher:

$$K_1 - K_1' = (K_1' - 1)K\frac{B}{A}.$$

In unserem Falle ist $A = 400$ qcm, $B = 1{,}8$ qcm, wenn man die ringförmigen Bodenflächen des Cylinders als zur

Capacität wenig beitragend ausser Betracht lässt. Schiller[1]) fand als D. C. des Hartgummis: $K = 2{,}21$. Es wird daher:

$$K\frac{B}{A} = 0{,}01 \quad \text{und} \quad K_1 - K_1' = (K_1' - 1)\,0{,}01.$$

Für $K_1 = 1$ wird die Correctur natürlich Null, für wachsende Werthe von K_1 nähert sie sich 1 Proc. Die von mir gemessenen D. C. liegen sämmtlich nahe an dem Werth $K_1 = 1{,}6$, sodass die Correctur ungefähr ein Drittel Procent beträgt, eine Grösse, die noch in die Beobachtungsfehler fällt.

Zur Bestimmung eines Werthes der Schwingungsdauer wurde entweder eine gerade Anzahl von Umkehrpunkten beobachtet und zwar von einer bestimmten Stelle angefangen der erste, vierte, siebente, zehnte etc., oder es wurden mehrere Sätze von je 4 aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten beobachtet, zwischen denen eine gerade Anzahl von Schwingungen lag. Der wahrscheinlichste Werth der Schwingungsdauer wird hieraus nach bekannten Regeln berechnet.

Schiller gibt an, dass die ersten Schwingungen durch den Unterbrechungsfunken beeinträchtigt seien. Ich habe dies nie beobachtet und daher meist schon den ersten oder zweiten Umkehrpunkt zur Bestimmung der Schwingungsdauer mit benutzt. Bei der gewöhnlichen geringen Dämpfung waren 35 bis 40 Umkehrpunkte sicher zu ermitteln, wenn in die primäre Leitung, deren Strom ein Leclanché-Element lieferte, noch 5 bis 10 Ohm Widerstand geschaltet waren.

Da die Bestimmung der Lage eines einzelnen Umkehrpunktes auf ca. 2 Trommeltheile genau erfolgt, so kann bei dieser Beobachtungsweise der Fehler bei der Bestimmung der Schwingungsdauer 0,1 Trommeltheil nicht übersteigen. Die ungünstigste Combination von drei Fehlern dieser Grösse bei der Bestimmung der drei zu einer Messung gehörigen Schwingungsdauern verursacht für D. C. der hier in Betracht kommenden Grössenordnung einen Fehler von ca. 1,9 Proc. Im allgemeinen wird derselbe daher 1 Proc. nicht erreichen.

Zur Bestimmung der Dämpfung musste der Widerstand der Primärleitung um ca. 100 Ohm erhöht werden, damit die hierbei zu beobachtenden Maximalausschläge des Electrometers

1) Schiller, l. c. p. 556

bei den ersten Schwingungen nicht über die Scala hinausgingen. Es wurden zwei durch eine gerade Anzahl von Schwingungen getrennte Maximalausschläge gemessen. Die Differenz der Logarithmen der letzteren, dividirt durch jene Anzahl, gibt dann das logarithmische Decrement λ.

Messungen gelangen bei Kohlensäure und Stickoxydul. Die in eisernen Bomben käuflichen Flüssigkeiten wurden durch ein Bleirohr von 1,5 mm Lumen und über 3 mm Wandstärke in das durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlte Condensatorgefäss überdestillirt. Bei den ersten Versuchen mit flüssiger Kohlensäure kamen keine Schwingungen zu Stande, sondern aperiodischer Abfall des Electrometerausschlages zeigte bedeutende Leitung zwischen den beiden Belegungen des Condensators an. Die eisernen Cylinder hatten Rost angesetzt. Galvanische Vernickelung half wenig, da das Nickel nicht in die kleinen Risse und Rauheiten des Eisens eindrag. Vollkommen zum Ziele führte die Verzinnung des ganzen Apparates. Die Füllung mit flüssiger Kohlensäure vergrösserte die Dämpfung von da an meistens nicht merklich.

Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde durch ihren Druck bestimmt, wobei für N_2O bei allen Temperaturen, für CO_2 unter 0° die Regnault'schen Spannungscurven, für CO_2 über 0° die neue Curve von Amagat[1]) zu Grunde gelegt wurden. Zur Messung des Druckes wurde nach beendigter Füllung oberhalb des Hahnes ein Hydraulic-Manometer von Schaeffer und Buddenberg aufgeschraubt, dessen Theilung die Drucke von 0 bis 100 kg pro Quadratcentimeter von 2 zu 2 kg angab. Die Vergleichung desselben mit einem Manometer der gleichen Fabrik, welches nach einem Quecksilbermanometer corrigirt war, ergab folgende Correctionstabelle:

p'	p	Corr.
13,4	12,1	− 1,3
25,2	25,0	− 0,2
37,3	37,1	− 0,2
49,6	49,2	− 0,4
61,3	61,2	− 0,1
73,6	73,3	− 0,3
84,6	85,4	+ 0,8

1) Amagat, Compt. rend. 114. p. 1093. 1892.

Hierin ist p' der abgelesene, p der wahre Druck in Kilogramm pro Quadratcentimeter. Wie man sieht, sind gerade in dem für die beiden Flüssigkeiten in Betracht kommenden Gebiete die Correctionen nicht gross.

Bevor ich die Resultate meiner Beobachtungsreihen mittheile, gebe ich das vollkommene Schema eines Versuchs:

I. Bestimmung der drei Werthe der Schwingungsdauer:

1. Ohne Condensator.

Nummer	Lage
d. Umkehrpunkte	
1	82
2	117
3	153
4	185
21	809
22	845
23	881
24	919

$$T_0 = \frac{863{,}5 - 135{,}25}{20} = 36{,}41$$

Dämpfung	
Nummer	Lage
d. Maximalausschläge	
2	580
12	184

$$\lambda = \frac{1}{10}(ln\,580 - ln\,184) = 0{,}115$$

2. Mit Luftcondensator.

Nummer	Lage
d. Umkehrpunkte	
1	95
2	141
3	191
4	237
21	1061
22	1109
23	1157
24	1205

$$T_1 = \frac{1133 - 166}{20} = 48{,}35$$

Dämpfung	
Nummer	Grösse
d. Maximalausschläge	
2	407
22	72

$$\lambda = \frac{1}{20}(ln\,407 - ln\,72) = 0{,}086$$

3. Mit Kohlensäure im Condensator bei 40,4 Atm. also $+6{,}5^0$.

Nummer	Lage
d. Umkehrpunkte	
1	101
2	155
3	209
4	262
21	1180
22	1233
23	1286
24	1339

$$T_2 = \frac{1259{,}5 - 181{,}75}{20} = 53{,}89$$

Dämpfung	
Nummer	Grösse
d. Maximalausschläge	
2	429
22	41

$$\lambda = \frac{1}{20}(ln\,429 - ln\,41) = 0{,}117$$

II. Berechnung der D. C. hieraus.

Die drei Werthe der Dämpfung sind so klein und einander so ähnlich, dass diese nicht zu berücksichtigen ist. Es ergiebt sich die D. C. der flüssigen Kohlensäure bei + 6,5°

$$K = \frac{53{,}89^2 - 36{,}41^2}{48{,}35^2 - 36{,}41^2} = 1{,}560$$

Die Resultate der Messungen mit flüssiger Kohlensäure sind in der folgenden Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

D. C. der flüssigen Kohlensäure.

Nr.	p	t	K
1	27,9	− 7,5	1,621
2	29,8	− 5	1,605
3	34,1	0	1,579
4	34,1	0	1,589
5	40,4	+ 6,5	1,560
6	42,4	+ 8,5	1,547
7	44,2	+ 10	1,535
8	50,7	+ 15,5	1,530
9	53,0	+ 17,5	1,526

Unter p stehen die corrigirten und auf Atmosphären zu 760 mm Hg umgerechneten Drucke, unter t die zugehörigen Temperaturen, unter K die aus den Beobachtungen berechneten D. C. Versuch Nr. 6 und 9 waren die einzigen, bei denen die Dämpfung so gross war, dass sie in der Rechnung berücksichtigt werden musste. Es fand sich nämlich:

bei Nr. 6 $\lambda = 0{,}444$ bei Nr. 9 $\lambda = 0{,}359$.

Dass die grössere Leitungsfähigkeit keinen merklichen Einfluss auf die D. C. hatte, beweisen die bei diesen Messungen gefundenen Werthe derselben, welche sich vollkommen befriedigend unter die übrigen einreihen.

Das Stickoxydul wurde in kleinen eisernen Flaschen mit je 850 g Inhalt von der Firma Ash & Sons bezogen. Die Messungen an demselben, bei denen durchweg die Dämpfung sehr klein war, ergaben die in der Tab. II enthaltenen Resultate.

Tabelle II.
D. C. des flüssigen Stickoxyduls.

Nr.	p	t	K
1	31,8	− 6	1,647
2			1,639
3	35,6	− 0,5	1,600
4	39,5	+ 4	1,583
5			1,589
6			1,575
7	44,7	+ 10	1,555
8	49,0	+ 14,5	1,522

Ich habe auch einige Versuchsreihen zur Bestimmung der D. C. von CO_2 und N_2O in Gasform bei verschiedenen Drucken ausgeführt. Da hierbei nur die Verschiedenheit der D. C. vom Werth 1 interessirt, die absolute Genauigkeit der Messungen aber dieselbe ist, wie früher, nämlich auf ungefähr 1 Proc., so müssen diese Messungen als sehr rohe bezeichnet werden. Es wurde daher auf vollkommene Entfernung der Luft aus dem Condensatorgefäss kein Gewicht gelegt. Die Füllung erfolgte in der Weise, dass ich in das mit Luft von Atmosphärendruck gefüllte Gefäss Gas bis zu ca. 10 Atm. einströmen und dann wieder ausblasen liess, wobei ca. $^9/_{10}$ der Luft mitgingen. Hierauf wurde mit Gas fast bis zum Sättigungsdruck, also gegen 50 Atm., gefüllt, sodass die Luft nunmehr dem Gewicht nach ca. $^1/_{800}$ des Inhalts ausmachte. Die Messungen wurden dann bei hohem Druck begonnen, die niedrigeren Drucke durch stufenweises Ausblasenlassen hergestellt. Die herrschende Zimmertemperatur betrug ungefähr 15°.

Die Resultate sind in den Tab. III und IV enthalten.

Tabelle III.
D. C. des Kohlensäuregases bei 15°.

p	K
39,5	1,060
30,3	1,041
19,9	1,015
9,4	1,009
39,5	1,061
29,8	1,033
19,9	1,019

Tabelle IV.
D. C. des Stickoxydulgases bei 15°.

p	K
39,5	1,070
34,7	1,058
29,8	1,051
25,0	1,037
19,9	1,026
14,3	1,013
37,6	1,059
29,8	1,045
19,9	1,021
9,4	1,010

Versuche, welche ich mit flüssiger schwefliger Säure und flüssigem Ammoniak anstellte, scheiterten an der zu grossen Leitfähigkeit der beiden Flüssigkeiten, welche das Zustandekommen der Schwingungen verhinderte.

Die isolirenden Hartgummistückchen, welche von der schwefligen Säure angegriffen wurden, ersetzte ich zuerst durch solche aus Speckstein, dann aus Porzellan. Statt des mit Siegellack eingekitteten Kupferdrahtes wurde ein in die Capillare eingeschmolzener Platindraht verwendet, da der Siegellack von der Säure angegriffen wurde. Das Gas strömte durch concentrirte Schwefelsäure, um etwa darin enthaltenes Wasser zurückzuhalten. Alle diese Vorsichtsmaassregeln verlangsamten nur den aperiodischen Abfall ein wenig; Schwingungen kamen nicht zu Stande.

Dass flüssiges Ammoniak ein verhältnissmässig guter Leiter ist, fand schon Bleekrode.[1]) Es war daher nicht zu verwundern, dass meine Versuche mit demselben zu keinem Resultat führten. Auffallend ist aber, dass sich schon starke Dämpfung bis zu aperiodischem Abfall zeigte, wenn das Gefäss ungesättigte Ammoniakdämpfe enthielt. Liess ich nämlich in das mit Luft gefüllte Gefäss Ammoniakdämpfe (durch Aetzkali getrocknet) einströmen bis zu 4 Atm. Ueberdruck, so stieg das logarithmische Decrement von 0,10 auf 0,31, bei 6 Atm. Ueberdruck erreichte es den Werth 1,24. Liess ich dann auf 4 Atm. ausblasen, so sank λ auf 0,49. Letzterer Umstand macht die Erklärung der grossen Dämpfung durch die Annahme, dass die Oberfläche der Isolationsstücke leitend werde, sehr unwahrscheinlich. Es müssten also die Ammoniakdämpfe selbst eine bedeutende Leitungsfähigkeit besitzen. Arbeiten über die D. C. des Ammoniakdampfes, bei welchen dies sich hätte zeigen müssen, liegen meines Wissens nicht vor.

Es wurde nun zu einer Methode übergegangen, bei welcher ein etwas grösseres Leitungsvermögen gestattet ist, als bei der Schiller'schen. Als solche bot sich die neuerdings von Nernst[2]) angegebene und eingehend beschriebene Methode

---

1) Bleekrode, Wied. Ann. **3.** p. 174. 1878.

2) Nernst, Gött. Nachr. p. 762. 1893; Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 622. 1894.

der Capacitätsmessung vermittels der Wheatstone'schen Brückencombination. Es werden bei derselben neben zwei mit demselben Pol der Stromquelle (eines Inductoriums) verbundene Widerstände Condensatoren geschaltet. Sind (Fig. 7) r_1, r_2, r_3 und r_4 die vier Widerstände der Brückenanordnung, J das Inductorium, T das Telephon, c_1 und c_2 die Capacitäten der Condensatoren, so schweigt das Telephon, wenn

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Bezüglich der Einzelheiten in der Anordnung verweise ich auf Nernst's Abhandlung, an deren Angabe ich mich gehalten habe — wie auch die Apparate, von Göttingen bezogen, genau der Beschreibung desselben entsprechen — und gebe kurz das Wesentlichste.

r_1, r_2, r_3 und r_4 sind Flüssigkeitswiderstände, welche nach hunderttausenden Ohm zählen. Es wird ein für allemal $r_1 = r_2$ gemacht, sodass auch $c_2 = c_1$ und $r_3 = r_4$ ist, wenn das Telephon schweigt. Die beiden ganz gleichgebauten Messcondensatoren bestehen aus je zwei rechteckigen Messingplatten, zwischen welche zur stetigen Vergrösserung der Capacität Glasplatten geschoben werden können. Die Capacität ändert sich annähernd proportional der Verschiebung, welche mittels Nonius an einem Maassstabe abgelesen wird. Ein dritter Condensator, zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt, wird einmal neben den einen, einmal neben den anderen Messcondensator geschaltet und jedesmal an einem und demselben der letzteren auf Tonminmium eingestellt. Die Differenz der beiden Einstellungen gibt die doppelte Capacität des Flüssigkeitscondensators, ausgedrückt in Scalentheilen des Messcondensators, an welchem die Glasplatte verschoben wurde. Enthält der dritte Condensator eine leitende Flüssigkeit, so wird r_3 oder r_4 so verändert, dass in beiden Zweigen der Widerstand gleich ist, dass also wieder Tonminimum eintritt.

Das zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Condensatorgefäss musste mit Rücksicht auf deren Dampfdruck construirt werden. Das zuerst verwendete besteht in einem starkwandigen aus Messing gegossenen Gefäss von 3 cm Durchmesser und 2.5 cm Höhe und ist am oberen Rande mit einem

Flansch versehen, auf welchem, durch einen Bleiring gedichtet, der Deckel mit 6 Schrauben befestigt wird. Eine runde Messingplatte von 2,5 cm Durchmesser, in welche auf der einen Seite ein 1,2 cm langer, 0,2 cm dicker Stift axial eingeschraubt ist, bildet die innere Belegung. 3 cylindrische Glasfüsschen von 1,2 mm Durchmesser halten sie in constantem Abstand vom Gefässboden. Dieselben passen genau in je 3 cylindrische Vertiefungen im Boden und in der Platte. Es kamen Glasfüsschen von verschiedener Länge zur Verwendung, sodass der Abstand der Platte vom Boden zwischen 0,3 und 1,2 mm, die Capacität zwischen einigen 20 und ca. 6 Scalentheilen des Messcondensators variirt werden konnte. Die isolirte Zuführung der Leitung durch die Gefässwand geschieht — ähnlich, wie bei dem oben beschriebenen Cylindercondensator — vermittels eines in eine Capillare eingeschmolzenen Platindrahtes. Die Verbindung zwischen diesem und der Platte wird durch ein an den Draht angelöthetes conisches Hütchen aus Platinblech hergestellt, welches auf den oben conisch zugefeilten Stift passt. Der Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit strömt durch einen in den Deckel eingeschraubten Stahlhahn in das Gefäss ein. Durch Wägung wird constatirt, ob sich eine genügende Menge Flüssigkeit condensirt hat.

Zur Bestimmung einer D. C. muss dreimal die Capacität des Condensators gemessen werden, nämlich während er gefüllt ist: 1. mit Luft, 2. mit einer Flüssigkeit von bekannter D. C. K_1, 3. mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Sind S_0, S_1 und S_2 die bezüglichen Verschiebungen am Messcondensator, so erhält man die gesuchte D. C. nach der Formel:

$$K = 1 + (K_1 - 1)\frac{S_2 - S_0}{S_1 - S_0}.$$

Als Vergleichsflüssigkeit diente käuflicher mit Natrium getrockneter Aethyläther, dessen D. C. nach der von Nernst[1]) beschriebenen absoluten Methode in einer ausgedehnten Versuchsreihe zu 4,396 bei 16° bestimmt wurde. Nernst l. c. fand dafür 4,22 bei 20°. Da aber mehrmalige Controlle zu verschiedenen Zeiten immer sehr nahe an 4,40 liegende Werthe gab, habe ich letztere Zahl in obige Formel eingeführt.

1) Nernst, l. c. p. 655.

Zunächst controllirte ich die nach Schiller's Methode gefundenen Werthe der D. C. der flüssigen Kohlensäure. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält folgende Tabelle:

Tabelle VI.

t_1	K_1	t_2	K_2
− 7,5	1,621	− 8	1,650
0	1,584	0	1,588
+ 8,5	1,547	+ 8	1,550
+15,5	1,530	+15	1,535

Unter K_1 stehen die nach Schiller's Methode gefundenen Werthe (für 0° der Mittelwerth aus den beiden in Tab. I angegebenen), unter K_2 die neu bestimmten. Die Uebereinstimmung ist bis auf die Werthe bei − 7,5° bez. − 8° sehr gut. Die grosse Differenz bei letzteren mag von falscher Temperaturbestimmung bei dem Versuch nach Nernst's Methode herrühren. Es wurde nämlich das Gefäss in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesetzt, deren Temperatur nicht überall gleich war. Nimmt man an, dass die flüssige Kohlensäure um einige Grade kälter war als − 8°, so ordnet sich auch dieser Werth gut neben die nach Schiller's Methode gefundenen.

Versuche mit SO_2 und NH_3 in demselben Condensatorgefäss scheiterten wieder an der zu grossen Leitfähigkeit der beiden Substanzen. Ueber weitere Versuche mit einem neuen Gefäss kleinerer Capacität, welche bei SO_2 zum Ziele führten, wird weiter unten berichtet werden.

Vorher wurde die D. C. des flüssigen Chlors bestimmt. Da dasselbe alle Metalle angreift, musste der Condensator ganz aus Kohle und Glas angefertigt werden und erhielt nach mannigfachen Versuchen die Fig. 8 skizzirte Form (Maassstab 1 : 4). Ein 80 mm langes Stück einer 17 mm dicken Dochtkohle ist der Länge nach mit einer 8,5 mm weiten Durchbohrung versehen, in welcher ein 85 mm langes Stück einer 7 mm dicken Homogenkohle durch je drei Glasstifte an jedem Ende coaxial befestigt ist. Dieser Cylindercondensator sitzt in einem 17 mm weiten Glasrohr von 2,5 mm Wandstärke. Dasselbe ist am einen Ende zugeschmolzen, am anderen ist ein engeres, mit Hahn versehenes Rohr angesetzt. 4 cm über dem oberen Ende des Condensators sind seitlich zwei

Glasröhren von 6,5 mm Lumen einander gegenüber angeblasen. In jede derselben ist ein 50 mm langes Stück einer 6 mm dicken Homogenkohle mit Siegellack eingekittet. Auf der äusseren Seite des letzteren steckt in einer 1 mm weiten Bohrung ein Platinstift, von welchem aus ein dünnerer Platindraht durch das zugeschmolzene Ende der Röhre nach aussen führt. Um die Verbindungen zwischen den eingekitteten Kohlestiften und den beiden Belegungen des Condensators herzustellen, sind dünne Glühlampenfäden in Bohrungen einerseits an den inneren Enden der ersteren, andererseits an den oberen Enden der letzteren hineingesteckt und mit schwach conischen Glasstäbchen festgeklemmt. Das flüssige Chlor kommt also nur mit Kohle und Glas, das Chlorgas allerdings auch mit der Siegellackkittung in Berührung, welche mit der Zeit angegriffen wird. Doch ist eine Verunreinigung des flüssigen Chlors hierdurch nicht zu befürchten. Allmählich dringt das Chlorgas an den Kohlestiften vorbei bis zu den Platindrähten, sodass sich auf deren Oberfläche Platinchlorid bildet. Doch können auch hierdurch keine Fehler in der Bestimmung der D. C. verursacht werden.

Dieser Condensator hatte mit Luft gefüllt eine Capacität von ungefähr 15 Scalentheilen. Nachdem seine Capacität mit Aetherfüllung ermittelt war, wurde er luftleer gepumpt und mit der eisernen Bombe verbunden, welche das flüssige Chlor enthielt (bezogen von der Actiengesellschaft für chemische Industrie in Mannheim). Von der Bombe ging das Gas durch eine Kundt'sche Glasfeder zu einem Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure, von da durch eine Röhre mit Phosphorpentoxyd, endlich durch eine zweite Kundt'sche Feder zum Condensatorgefäss, welches mit einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether umgeben war. Um in diesem complicirten Glasapparat den Druck möglichst niedrig zu halten, wurde die Luft durch einen nahe bei dem Glashahn angebrachten seitlichen Ansatz ausgetrieben, während dieser Hahn noch geschlossen war. Sobald bei dem Ansatz reines Chlor austrat, wurde das Ventil an der Bombe geschlossen, der Ansatz zugeschmolzen, der Hahn nach dem evacuirten Gefäss geöffnet und nun das Ventil sehr wenig geöffnet, sodass der Druck in der ganzen Leitung nicht viel höher war, als es der Tem-

peratur der im Condensatorgefäss niedergeschlagenen Flüssigkeit entspricht. Wenn die Oberfläche der letzteren ungefähr 1 cm über die Kohlecylinder gestiegen war, wurden Ventil und Glashahn geschlossen und das Condensatorgefäss durch Kältemischungen aus Schnee und Kochsalz, reinen Schnee und Wasserbäder auf verschiedene Temperaturen gebracht. Nachdem bei einem Vorversuch bei + 20° das Gefäss explodirt war, wagte ich bei den endgültigen Messungen nicht über +8° hinauszugehen. Die Ergebnisse derselben enthält die Tab. VII in der Reihenfolge, wie die Versuche angestellt wurden.

Tabelle VII.

Nr.	t	K
1	} − 60 bis − 70 {	2,154
2		2,162
3	− 19	2,037
4	− 5	1,996
5	0	1,970
6	− 22	2,051
7	+ 8	1,948
8	0	1,967
9	− 21	2,033
10	− 60 bis − 70	2,176

Zwischen Nr. 6 und 7 erwärmte sich das Gefäss während der Nacht. Die Temperaturbestimmungen sind besonders bei den weit von der des Zimmers abliegenden Temperaturen nicht sehr genau, denn das umgebende Bad musste während der allerdings nur ca. 30 Sec. dauernden Messung entfernt werden, weil es durch Theilnahme an der dielectrischen Polarisation merklichen Einfluss auf die Capacität hat.

Die Temperatur der Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether wurde überhaupt nicht gemessen, da mir kein Thermometer für so niedrige Temperaturen zur Verfügung stand. Als tiefste durch diese Mischung erreichbare Temperatur wird − 77° angegeben (Tabellen von Landolt und Börnstein 1894). Doch war das flüssige Chlor wohl kaum so kalt, hatte auch bei den drei Messungen Nr. 1, 2 und 10 nicht immer die gleiche Temperatur, wie aus der Verschiedenheit der gefundenen D. C. hervorgeht. Bei der später zu discutirenden Curve (Fig. 11) habe ich den Mittelwerth der drei Messungen, 2.164, als für − 65° geltend angenommen.

Leitung der Electricität war beim flüssigen Chlor nicht nachzuweisen. Die geringste Aenderung eines der beiden Widerstände r_3 und r_4 liess das Telephon ertönen. Die Leitungsfähigkeit des flüssigen Chlors muss hiernach kleiner sein als 10^{-16}.

Für neue Versuche mit SO_2 und NH_3 wurde ein Gefäss von kleinerer Capacität gebaut, um den zu compensirenden Widerstand zu vergrössern. Der aus Schmiedeeisen verfertigte, innen stark vergoldete Topf hat dieselben Dimensionen, wie das zuerst verwandte Messinggefäss. Die innere Belegung des Condensators dagegen besteht in einer runden Platinelectrode von 1 cm Durchmesser, befestigt an einem Platinstift, welcher in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Letzteres ist in einer Durchbohrung in der Mitte des Deckels so festgekittet, dass der Abstand der Electrode vom Gefässboden 1 cm beträgt. Bei dieser Form des Gefässes kommt es darauf an, dass bei beiden Füllungen, mit untersuchter und mit Maass-Flüssigkeit, die Flüssigkeitsoberfläche genau gleich hoch steht, eine Bedingung, deren Erfüllung mittels der Waage leicht erkannt wird.

Da die D. C. des SO_2 verhältnissmässig gross, die Capacität des mit Luft gefüllten Condensators aber sehr klein ist (0,6 Scalentheile), so wurde als Vergleichsflüssigkeit Aethylalkohol verwendet. Er war 99,8 proc. (spec. Gew. 0,7875 bei 21°), hat also nach Nernst die D. C. 25,3 bei 23°. Es ergab sich dann als Mittel einer Beobachtungsreihe die D. C. der schwefligen Säure zu 14,8 bei 23°. Ihre Leitfähigkeit war der des 99,8 proc. Alkohols fast gleich; eine absolute Messung derselben wurde nicht ausgeführt.

Bei NH_3 führten die Versuche noch nicht zum Ziele.

Die Mosotti-Clausius'sche Formel.

Mit Hülfe des gewonnenen Zahlenmaterials kann nunmehr der Gültigkeitsbereich der Mossotti-Clausius'schen Formel für die untersuchten Substanzen festgestellt werden. Die Heranziehung der Angaben anderer Beobachter wird hierbei erweiterte Gesichtspunkte gewinnen lassen.

Im Folgenden sollen durchweg die Buchstaben t, d, n, K für den flüssigen, t', d', n', K' für den gasförmigen Zustand

gelten. Um zunächst zu ermitteln, inwieweit obige Formel zur Berechnung von K aus K' geeignet ist, wurde D aus den Daten für den Gaszustand nach der Formel:

$$D = \frac{K' + 2}{K' - 1} d',$$

und hieraus K nach der Formel:

$$K = \frac{D + 2d}{D - d}$$

berechnet.

Die Resultate enthält die Tab. VIII.

Tabelle VIII.

	t'	$d' \cdot 10^6$	K' [1])	D	t	d	$\frac{D+2d}{D-d}$	$K_{beob.}$	Diff.
CO_2	0°	1965	1,000984	5,993	0°	0,914 [2])	1,540	1,584	+0,044
N_2O	0	1969	1,001158	5,103	0	0,900 [3])	1,643	1,598	−0,055

Die Uebereinstimmung ist befriedigend, wie die letzte Spalte:

$$\text{Diff.} = K_{beob.} - \frac{D + 2d}{D - d},$$

zeigt. Angaben über die D. C. des Chlorgases habe ich in der Literatur nicht gefunden.

Eine ganz analoge Rechnung kann mit Hülfe der bekannten Lorentz'schen Formel:

$$\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} d = D_1 = \text{const.} \quad \text{oder} \quad n^2 = \frac{D + 2d}{D - d}$$

ausgeführt werden, welche für den Fall, dass die Maxwell'sche Gleichung $K = n^2$ erfüllt ist, mit der Mossotti-Clausius'schen identisch wird. In der folgenden Tab. IX ist wieder D_1 aus den Daten für den Gaszustand, also aus d' und n', und hieraus die Grösse $(D_1 + 2d)/(D_1 - d)$ berechnet. Für n' sind die in den Tabellen von Landolt und Börnstein 1894 angegebenen Werthe für die Natriumflamme eingesetzt.

Unter $n^2_{beob.}$ sind die Quadrate der Brechungsexponenten der Flüssigkeiten zur Vergleichung herangezogen und zwar

1) Klemenčič, l. c.
2) Amagat, l. c.
3) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. p. 549. 1886.

nach den Beobachtungen von Bleekrode[1]), welcher auch diese Rechnung bei den obigen und verschiedenen anderen Substanzen durchgeführt hat. Jedoch hat er für d vielfach Werthe eingesetzt, welche durch neue Beobachtungen nicht unerhebliche Berichtigungen erfahren haben. Während sich in Bleekrode's Tabelle zwischen den aus n' und n berechneten Werthen von D_1 Differenzen bis zu 13 Proc. finden, würde nach der folgenden Zusammenstellung die grösste Differenz 4 Proc. betragen. Es geht also aus Tab. IX hervor, dass die Lorentz'sche Formel die Brechungsexponenten der fünf Substanzen im gasförmigen und flüssigen Zustand in sehr befriedigender Weise verbindet.

Tabelle IX.

	t'	$d' \cdot 10^6$	n'	D_1
CO_2	0°	1965	1,000450	6,55
N_2O	0	1969	1,000516	5,72
Cl_2	0	3167	1,000773	6,14
SO_2	0	2861	1,000686	6,26
NH_3	0	716,6	1,000376	2,86

	t	d	$\frac{D_1+2d}{D_1-d}$	$n^2_{beob.}$	Diff. 1	$K_{beob.}$	Diff. 2	Diff. 3
CO_2	15°	0,814[2])	1,425	1,430	+0,005	1,530	+0,105	+0,100
N_2O	15	0,800[3])	1,488	1,450	−0,038	1,518	+0,030	+0,068
Cl_2	0	1,469[4])	1,944	1,907	−0,037	1,968	+0,024	+0,061
SO_2	15	1,394[5])	1,858	1,825	−0,033	—	—	—
NH_3	16,5	0,614	1,817	1,756	−0,061	—	—	—

$$\text{Diff. 1} = n^2_{beob} - \frac{D_1+2d}{D_1-d}$$

erreicht bei keiner der Substanzen 4 Proc. Theilweise etwas grösser ist

$$\text{Diff. 2} = K_{beob} - \frac{D_1+2d}{D_1-d}$$

1) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. Lond. **37.** p. 339. 1884.
2) Amagat, l. c.
3) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 549. 1886.
4) Knietsch, Lieb. Ann. **259.** p. 100. 1890.
5) Cailletet u. Mathias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

und besonders

$$\text{Diff. } 3 = K_{\text{beob}} - n^2_{\text{beob}}$$

und durchweg positiv, d. h. die Brechungsexponenten für electrische Wellen sind bei CO_2, N_2O und Cl_2 etwas grösser, als die für die sichtbaren Lichtwellen.

Ziemlich bedeutend ist ferner der Unterschied zwischen den aus K' und den aus n' berechneten Werthen der Maximaldichte D und D_1, was eine unvollkommene Erfüllung der Gleichung $K' = n'^2$ anzeigt. Dies mag zum Theil von der Unsicherheit in der Bestimmung von K' herrühren. Es differiren z. B. die von Boltzmann l. c. und Klemenčič l. c. gefundenen Werthe von $K' - 1$ bei Stickoxydul um stark 16 Proc.

Es scheint mir aus allen zuverlässigen Messungen von D. C. hervorzugehen, dass für solche Substanzen, bei denen die Beziehung $K' = n'^2$ gut erfüllt ist, auch die entsprechende $K = n^2$ annähernd gilt. Hieraus folgt, da die Lorentz'sche Formel die Verhältnisse bei diesen Substanzen befriedigend darstellt, dass auch die Mossotti-Clausius'sche Formel den Thatsachen entsprechen muss. Wenden wir diesen Erfahrungssatz auf das Chlor an, so finden wir, dass die D. C. des Chlorgases ungefähr die nachstehende Grösse haben muss:

$$K' = n'^2 = 1{,}00154.$$

Aus obigem Satz folgt nun noch nicht, dass für die Substanzen, bei denen die Beziehungen $K' = n'^2$ und $K = n^2$ nicht gelten, die Mossotti-Clausius'sche Formel zur Berechnung von K aus K' oder umgekehrt ungeeignet sein müsse. In der That zeigt die Zusammenstellung von Lebedew[1]) für mehrere derartige Substanzen leidliche Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den Daten für den flüssigen Zustand berechneten D. C. der Dämpfe. Lebedew erklärt die Differenzen zwischen denselben durch den Umstand, dass die Voraussetzungen, aus welchen Clausius seine Formel abgeleitet hat, für den flüssigen Zustand nicht erfüllt sind, sucht also den

1) Lebedew, l. c. p. 308. Tab. III.

Grund derselben in der ungenauen Berechnung der Maximaldichte nach der Formel:

$$D = \frac{K+2}{K-1} d.$$

Man sollte hiernach denken, dass man vermittels der Formel:

$$D = \frac{K'+2}{K'-1} d'$$

richtigere Werthe für D erhielte. Thatsächlich führt aber die letztere Formel bei den meisten Dämpfen, für welche die Beziehung: $K' = n'^2$ nicht annähernd gilt, zu ganz widersinnigen Resultaten. Man findet nämlich die „Maximaldichte" kleiner, als die wirkliche Dichte im flüssigen Zustand, woraus ein negativer Werth der D. C. folgen würde. Einige Beispiele enthält die Tab. X.

Tabelle X.

Substanz	t'	d'	K'	D	t	d	$\frac{D+2d}{D-d}$
Methylalkohol	100°	0,0010	1,0057	0,527	14°	0,800	− 7,9
Aethylalkohol	100	0,0015	1,0065	0,694	14	0,798	−22,5
Methylformiat	100	0,0020	1,0069	0,872	14	0,980	−26,2
Aethylformiat	100	0,0024	1,0087	0,870	14	0,916	−58,7
Aethylchlorid	0	0,00288	1,0156	0,557	0	0,925	− 6,5
Schweflige Säure	0	0,00286	1,00954	0,902	0	1,434	− 7,1

Es sei hier noch ein Fall erwähnt, in welchem die Formel Absurdes liefert, wenn er auch nicht gerade hierher gehört. Röntgen[1]) macht darauf aufmerksam, dass die D. C. des Wassers, wenn man sie bei Atmosphärendruck gleich 80 annimmt, nach der Formel bei ca. 800 Atm. unendlich, bei noch höheren Drucken negativ wird. Experimentell fand er, dass sich weder bei Wasser noch bei Aethylalkohol die D. C. mit dem Druck merklich ändert.

Wir haben nun zu untersuchen, inwieweit die Mossotti-Clausius'sche Formel die Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur innerhalb eines und desselben Aggregatzustandes

1) Röntgen, Wied. Ann. 52. p. 593. 1894.

richtig darstellt. Für die im ersten Theil dieser Arbeit experimentell untersuchten Substanzen geht dies aus den Fig. 9, 10 und 11 mitgetheilten Curven hervor. Die mit „ber." bezeichneten Curven sind in der Weise construirt, dass aus dem experimentell am zuverlässigsten bestimmten Werth der D. C., für CO_2 und Cl_2 bei 0°, für N_2O bei + 4°, die Maximaldichte D und hieraus die D. C. für andere Temperaturen von 5 zu 5 Grad bei CO_2 und N_2O, von 10 zu 10 Grad bei Cl_2 berechnet wurden. Diese Curven zeigen bei den drei Flüssigkeiten Concavität gegen die Temperaturaxe, was bei dem analogen Verlauf der Curven mit der Dichte als Ordinate selbstverständlich ist. Nicht so die beobachteten Curven. Wenn es auch bei der erreichten Genauigkeit schwer ist, bei so grossem Ordinatenmaassstab den Verlauf derselben mit einiger Sicherheit festzustellen, so ist doch unverkennbar, dass die Curve für Chlor nahezu geradlinig verläuft und die berechnete in dem gemeinsam angenommenen Punkt unter einem verhältnissmässig grossen Winkel schneidet. Bei N_2O scheint sie kaum merkliche, bei CO_2 besonders bei den höheren Temperaturen deutliche Convexität gegen die Temperaturaxe zu besitzen. Ob dies mit der Annäherung an die kritische Temperatur zusammenhängt, können erst Versuche bei höheren Temperaturen feststellen.

Jedenfalls geht aus den Versuchen unzweideutig hervor, dass die Aenderung der D. C. mit der Temperatur bei den drei Flüssigkeiten durch die Aenderung der Dichte allein nicht erklärt werden kann.

Dasselbe fanden Heerwagen[1]) und Franke[2]) für Wasser, indem sie nachwiesen, dass nicht nur das von der Formel geforderte Maximum der D. C. bei + 4° thatsächlich nicht besteht, sondern dass auch bei Temperaturen, die ziemlich weit von + 4° entfernt sind, der wahre Temperaturcoefficient der D. C. nicht mit dem aus der Formel berechneten übereinstimmt. Dasselbe geht ferner aus den oben citirten Versuchen Röntgen's hervor und wird von ihm klar ausgesprochen.

1) Heerwagen, Wied. Ann. **49.** p. 272. 1893.
2) Franke, Wied. Ann. **50.** p. 163. 1893.

Lebedew[1]) hat einige Angaben verschiedener Beobachter über die Temperaturcoefficienten der D. C. mit den Ergebnissen der Mossotti-Clausius'schen Formel verglichen und die Uebereinstimmung „unerwartet gut" gefunden. Dass diese bei den von ihm herangezogenen Substanzen in der That nicht besteht, beweisen nicht nur neue Untersuchungen von Negreano[2]), sondern auch gerade die Arbeiten, aus welchen Lebedew seine Folgerungen zieht, nämlich die von Palaz[3]) und Fuchs[4]), wenn man nur das ganze dort angegebene Zahlenmaterial, nicht blos je zwei Zahlen für jede Substanz heranzieht. Dies sollen die Fig. 12 und 13 mitgetheilten Curven klar stellen, welche ganz in derselben Weise construirt sind, wie in Fig. 9 bis 11. Die Formel liefert hier gerade Linien, da die Dichte innerhalb des in Betracht kommenden Gebietes als lineare Function der Temperatur angesehen werden kann. Die beobachteten Curven dagegen sind sämmtlich mehr oder weniger stark convex gegen die Temperaturaxe. Die von Palaz gegebenen Werthe der D. C. des Benzols sind ca. 10 Proc. grösser, als die Negreano's, aber die beiden Curven verlaufen analog. Beim Vaselinöl ist die Abweichung zwar gering, aber bei der Genauigkeit der Versuche unzweifelhaft. Der Umstand, dass das quadratische Glied in der Formel für die Wärmeausdehnung bei den Temperaturen über 50° wahrscheinlich schon in Betracht kommt, wird die Divergenz der Curven bei den höheren Temperaturen noch etwas vergrössern. Da nur der mittlere Ausdehnungscoefficient zwischen 20° nnd 44° angegeben ist, konnte das quadratische Glied nicht berücksichtigt werden.

Die theoretische Berechtigung der Mossotti-Clausius'schen Formel ist wohl schon allgemein fallen gelassen worden. Ihre Anwendbarkeit als empirische Formel zur Berechnung der Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur bei Flüssigkeiten wird durch sämmtliche angeführten Beobachtungen bestritten.

Die Messungen nach Schiller's Methode wurden im

1) Lebedew, l. c. p. 807.
2) Negreano, Compt. rend. **114.** p. 345. 1892.
3) Palaz, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 370. 1885.
4) Fuchs, Wien. Ber. **98.** p. 1240. 1889.

physikalischen Institut der Berliner Universität ausgeführt, die nach Nernst's Methode begonnen in der mathematisch-physikalischen Sammlung des Staates zu München, beendet im neuen physikalischen Institut der dortigen Universität. Meinen verehrten Lehrern, den Hrn. Geh. Rath Kundt und Boltzmann, den Hrn. Prof. von Lommel und Graetz, sowie den Hrn. Dr. Arons, Rubens, Schütz und Fomm spreche ich für das an meiner Arbeit bewiesene Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

8. *Ueber den Einfluss electrischer Wellen auf den galvanischen Widerstand metallischer Leiter; von H. Haga.*

In der Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 30. Nov. 1894, theilte Hr. E. Aschkinass Beobachtungen mit, wobei der Widerstand eines Gitters aus Stanniol durch eine electrische Strahlung ungefähr zwei Procent kleiner wurde; dieser kleine Widerstand blieb auch nach dem Aufhören der Strahlung bestehen, bis eine Erwärmung oder eine mechanische Erschütterung den früheren Werth wieder herstellte.

Da die Strahlung im Staniolwiderstande electrische Schwingungen hervorrufen wird, schien es mir der Mühe werth zu untersuchen, ob, im allgemeinen, der Widerstand eines metallischen Leiters durch über dessen Oberfläche hingleitende electrische Schwingungen geändert wird. Mit den von Ebert[2]) beschriebenen und empfohlenen Apparate, wodurch lang andauernde electrische Schwingungen erhalten werden konnten, wurden diese Schwingungen durch verschiedene Stücke Kupferdraht, Eisendraht, Stanniol gesandt; es konnte aber kein Einfluss constatirt werden, obgleich bei der Versuchsanordnung eine Aenderung des Widerstandes von $^1/_{20}$ Proc. leicht zu beobachten gewesen wäre.

Nach diesen negativen Resultaten kehrte ich zu der Bestrahlung zurück und liess Primärfunken von sehr verschiedener Schwingungsdauer überspringen, während die zu untersuchenden Widerstände sich in einer Entfernung von weniger als 50 cm befanden. Zur Erregung der Funken wurde Gebrauch gemacht von einem Inductorium von 25 cm Länge, durch 3 Accumulatoren gespeist, meistens aber von einem grossen Inductorium

1) E. Aschkinass, Verh. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin, Jahr. 13. Nr. 4. p. 103.

2) H. Ebert, Wied. Ann. 53. p. 144. 1894.

von 60 cm Länge, getrieben durch 10 Accumulatoren (24 Amp. Stromstärke).

Durch einen Funkenresonator wurde immer constatirt, dass der Primärfunken oscillirend war. Als Widerstände wurden benutzt: verschiedene auf Ebonit geklebte Stanniolgitter aus 0,05 mm und 0,01 mm starkem Stanniol, mit Widerständen: 0,478 Ω, 3,155 Ω, 11,31 Ω, 36,31 Ω; ein Gitter aus dünnem Eisendraht auf Ebonitrahmen (5,504 Ω), ein Neusilberdraht (0,578 Ω) und ein Stanniolstreifen (1,068 Ω); diese beiden letztgenannten resonirten mit dem Primärfunken; Secundärfunken konnten zwischen dem Draht bez. dem Streifen und einer Feile beobachtet werden. Bei keinem dieser Widerstände wurde eine Spur einer Aenderung constatirt (bis $^1/_{20}$ Proc.).

Erst als die Gitterstreifen nicht aufgeklebt, sondern das Stanniolgitter auf einem Ebonitrahmen befestigt wurde, erhielt ich die von Aschkinass beobachteten Erscheinungen, aber nur dann, wenn die Streifen sehr dicht bei einander waren. Die Aenderungen des Widerstandes waren oft sehr gross: Der Widerstand eines Gitters von 6,7 Ω wurde nach Bestrahlung durch den Primärfunken 3,6 Ω, durch eine Erschütterung wieder 5,1 Ω, nach Bestrahlung 3,2 Ω.

Dieses Gitter wurde in erstarrendes Paraffin getaucht, zeigte einen Widerstand 7,85 Ω, der durch Bestrahlung 4,75 Ω wurde und durch Erschütterung bis auf 7,6 Ω stieg. Es musste stark erschüttert werden, um den hohen Widerstand wieder zu erhalten. Bei Gittern mit grösserem Zwischenraum zwischen den Streifen war von einer Widerstandsänderung nichts zu bemerken: bei einem Gitter waren die 22 Streifen $^3/_4$ mm breit und ebenfalls $^3/_4$ mm voneinander entfernt; der Widerstand von 11,85 Ω blieb nach Bestrahlung ganz derselbe.

Nach diesen Versuchen hängt also die Grösse der Aenderung ab von der Lage der Streifen zu einander; liegen diese dicht bei einander, so kann der Primärfunken die Veranlassung sein zur Bildung einer oder mehrerer Brücken zwischen benachbarten Streifen, gerade wie es Branly[1]) beim Metallfeilicht und Lodge[2]) bei seinen sogenannten „micro-

1) Branly, Journ. de Physique p. 459. 1892; p. 273. 1895.
2) Lodge, The Work of Hertz, p. 20—26.

honic detectors" annimmt. Obgleich bei den letztgenannten ntersuchungen noch vieles zu erklären übrig bleibt, scheint ı mir nicht zweifelhaft, dass, wie Aschkinass[1]) es auch r möglich hält, die Erscheinungen bei den Metallgittern ı derselben Categorie gehören und keiner noch unbekannten 'irkung zuzuschreiben sind.

Groningen, Physik. Institut d. Univ., October 1895.

---

1) Aschkinass, l. c. p. 110.

9. *Ueber die circulare Magnetisirung von Eisendrähten; von Ignaz Klemenčič.*

(Aus den Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse 103. Abth. IIa. Oct. 1894; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einem vom Strom durchflossenen Eisendrahte üben die einzelnen, der Drahtaxe parallelen Fäden, in welche man sich den Strom zerlegt denken kann, eine Richtkraft auf die Molecularmagnete aus, welche dieselben rings um die Axe des Drahtes kreisförmig anzuordnen strebt; sie sucht die Molecularmagnete transversal gegen die Stromfäden zu stellen. Ein solcher Dräht befindet sich also in einem magnetischen Zustande, welchen man als circular oder transversal bezeichnet.[1]) Das Entstehen und Verschwinden dieses Zustandes äussert sich in der gleichen Weise wie die gegenseitige Induction der Stromfäden, es werden also die beiden Extraströme in geraden Leitern aus magnetisirbaren Metallen viel stärker auftreten als in nicht magnetisirbaren Drähten. Ein Theil dieses magnetischen Zustandes kann auch remanent bleiben. Dieser Theil ist es, welcher die von Villari[2]) entdeckten und als „mechanische oder Erschütterungsströme transversal magnetisirter Eisenstäbe" bezeichneten Erscheinungen liefert. Villari selbst und nach ihm H. Streintz[3]) studirten die Erschütterungsströme an dicken Eisen- und Stahlstäben und untersuchten dieselben hauptsächlich in ihrer Abhängigkeit von der Intensität des Primärstromes, von der Stärke der Erschütterung und von der Zahl der vorausgegangenen Stösse. Während diese Untersuchungen nur den remanenten Theil betrafen, hat Herwig[4]) mittels der Wheatstone'schen Brückenanordnung direct das

1) Nachfolgend soll für diese Art der Magnetisirung durchweg die von Herwig eingeführte Bezeichnung „circular" gebraucht werden. Der Ausdruck „transversal magnetisirt" ist nicht eindeutig.

2) Villari, Pogg. Ann. **126.** p. 85. 1865 und **137.** p. 569. 1869.

3) H. Streintz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **76.** p. 946. 1877.

4) Herwig, Pogg. Ann. **153.** p. 115. 1874.

Auftreten starker Schliessungs- und Oeffnungsextraströme constatirt, wenn ein Zweig der Brücke aus einem dicken Eisen- oder Stahlstabe gebildet war. Später hat Lorenz [1]) mit Brücke und Telephon den Selbstinductionscoefficienten zweier 31 m langer Eisendrähte gemessen und die Susceptibilität der Eisensorte zu ungefähr 10 bestimmt. Im allgemeinen waren alle diese Versuche mehr qualitativer Natur und auch gar nicht so eingerichtet, um genauere Messungen über das Verhalten der Eisendrähte bei circularer Magnetisirung zu gestatten. Es sind vor Allem zwei Fragen, welche in dieser Hinsicht gestellt werden können. Die erste Frage ist dieselbe, welche auch bezüglich der axialen Magnetisirung immer gestellt wird, sie bezieht sich auf den Zusammenhang zwischen Permeabilität und der Stärke der magnetisirenden Kraft. Die zweite Frage betrifft das Verhältniss der Permeabilität bei axialer und circularer Magnetisirung für ein und dasselbe Individuum. Bezüglich der ersten Frage kann man wohl vermuthen, dass sich der Verlauf der Magnetisirung auch in circularer Richtung ungefähr so abspielen dürfte wie in der axialen; allein hinsichtlich des zweiten Punktes hat man kaum Erfahrungsthatsachen oder theoretische Erwägungen, auf welche gestützt, man das Resultat des Versuches auch nur qualitativ angeben könnte.

Ein Umstand allerdings vereitelt die völlig exacte Beantwortung der beiden oben aufgeworfenen Fragen, und das ist die Thatsache, dass wir in einem vom Strom durchflossenen Drahte rings um die Axe magnetisirende Kräfte haben, welche in der Axe selbst gleich Null sind und gegen die Peripherie zu stetig wachsen. Wir können daher nur von einem Mittelwerth der magnetisirenden Kräfte sprechen. Nun wächst insbesondere bei weichen Eisendrähten die Susceptibilität zum Theile viel rascher wie die magnetisirende Kraft; der beobachtete Werth der Susceptibilität entspricht daher, mit Ausnahme der magnetisch sehr harten Drähte, nicht ganz dem Mittelwerthe der magnetisirenden Kraft. Doch ist es immerhin möglich, aus dem Verlaufe der Magnetisirungscurven selbst beim weichen Eisen Schlüsse über den Unterschied in der axialen und circularen Richtung zu ziehen.

1) Lorenz, Wied. Ann. 7. 1879.

Mit der Frage bezüglich der Magnetisirbarkeit des Eisens nach verschiedenen Richtungen hat sich Herwig [1]) ebenfalls schon beschäftigt. Er untersuchte Eisenröhren (Gasleitungsröhren aus weichem Walzeisen gezogen) sowohl in axialer, als auch circularer Richtung. Die Magnetisirung in axialer Richtung erfolgte durch einen in der Axe der Röhre gelegten, vom Strom durchflossenen Draht, die Stärke der Magnetisirung wurde durch den in der Richtung der Axe inducirten Strom gemessen. Die Resultate dieser Versuche werden weiter unten besprochen.

Mit Rücksicht auf die genaue Berechnung der Werthe der Susceptibilität und der magnetisirenden Kräfte bietet die Röhrenform grosse Vortheile; die Verhältnisse liegen da nahezu wie bei einem gleichmässig bewickelten Ringe, und die Röhre stellt uns eigentlich einen Ring mit rechteckigem Querschnitt vor. Vom praktischen Standpunkte aber empfiehlt es sich, solche Untersuchungen an Drähten zu machen, und an solchen wurden die hier beschriebenen Messungen auch gemacht. Nach Erwägung mehrerer Umstände wurden folgende Drähte für die Untersuchung gewählt.

1. Ein gut ausgeglühter, weicher Eisendraht, 0,21 cm dick. Der Draht wurde in einer Eisenhandlung als schon ausgeglüht gekauft und wird nachfolgend als „Eisen weich" bezeichnet.

2. Ein 0,20 cm dicker Frischeisendraht, bezogen von der Drahtzieherei der Alpinen Montangesellschaft in Graz. Das Frischeisen ist das reinste Eisen [2]), welches fabrikmässig hergestellt wird. Dieser Draht wurde durch Zug gehärtet, und zwar wurde er ohne Ausglühen durch zwei Zuglöcher von 0,25 auf 0,20 cm gezogen. Diese Sorte wird unter „Eisen hart" angeführt.

3. Ein Bessemerstahldraht Nr. 4, 0,20 cm dick, ohne Ausglühen gezogen in drei Zügen von 0,28 cm, geliefert ebenfalls von der genannten Drahtzieherei. Dieser Draht wird kurzweg „Bessemerstahl" genannt.

1) Herwig, Pogg. Ann. **156.** p. 430. 1875.

2) Auch die erste Drahtsorte war ein ziemlich reines Eisen, was ein Vergleich mit einem gut ausgeglühten Draht aus Frischeisen zeigte.

Für die Wahl der Dicke war zum Theil der Umstand maassgebend, dass zu dünne Drähte beim Durchgange der constanten Ströme zu stark erwärmt worden wären, anderseits war die Anwendung dickerer Drähte für die Untersuchung der axialen Magnetisirung wegen der Axenverhältnisse nicht günstig.

Die Versuchsanordnung.

Für die Beobachtung der circularen Magnetisirung, bez. der Extraströme stehen zwei Methoden zur Verfügung, die mit dem Differentialgalvanometer und die mit der Wheatstone'schen Brücke. Die erste, bei welcher die Galvanometerrollen mit ihrem verhältnissmässig hohen Selbstinductionscoefficienten direct in den primären Stromkreis eingeschaltet werden, eignet sich weniger gut zu solchen Beobachtungen wie die zweite, welche ich gewählt habe. Die Brückenverzweigung war, wie folgt, hergestellt. Der zu untersuchende Eisendraht, ungefähr 1 m lang und in der Mitte stimmgabelförmig gebogen, bildete den einen Zweig *A C* (Fig. 1). Für die übrigen Zweige habe ich einen Messingdraht von entsprechender Dicke gewählt, dessen Widerstand pro Längeneinheit nahe mit jenem des Eisendrahtes übereinstimmte. Der Zweig *B C*, gleich lang wie *A C*, war also aus Messingdraht und so gebogen wie der Eisendraht. *A C* und *B C* waren an den beiden Seiten eines Brettes ganz symmetrisch befestigt und standen vertical in einem hohen, mit Wasser gefüllten Glasgefässe. An die beiden Punkte *A* und *B* wurde ein etwas über 2 m langer Draht (von derselben Dicke wie in *B C*) angelöthet und in der aus der Figur ersichtlichen Weise am Beobachtungstische horizontal festgelegt. Zwischen *A* und *B* kam das Galvanometer, mit langsam schwingender Magnetnadel (8 Sec.), ein ziemlich empfindliches Instrument von Hartmann und Braun, dessen Rollen parallel geschaltet waren.

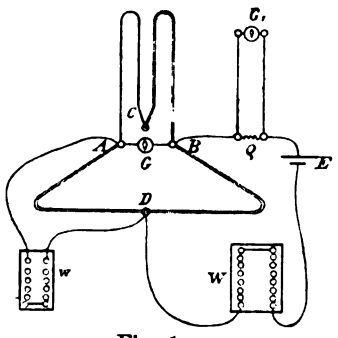


Fig. 1.

Der Batteriezweig, enthaltend das Element E und einen Widerstandskasten W, war mit einem Ende an C angeschlossen; das andere wurde in bekannter Weise am Messingdrahte hin- und hergeschoben und der Punkt D aufgesucht, bei welchem das Galvanometer keinen Strom anzeigte; an diesem Punkte wurde es sodann angelöthet. Da die Compensation nur bei einer bestimmten Temperatur vorhanden war, so musste für alle Fälle noch ein grösserer Nebenschlusswiderstand w zwischen A und D, bez. B und D angebracht werden, um die Nadel in allen Fällen auf o zu bringen. Zur Messung der Stromstärke im Batteriezweige diente ein Galvanometer, dessen Enden an den kleinen Widerstand ϱ (0,5 Ohm) gelegt waren. Die Angaben dieses Galvanometers wurden empirisch geaicht. Die Zweige AC und BC befanden sich wie gesagt in Wasser und waren dadurch vor raschen Temperaturschwankungen geschützt. Für den Theil ADB war eine grössere Vorsicht nicht nothwendig, denn eine kleine gleichmässige Erwärmung des ganzen Theiles hatte durchaus keine Störung zur Folge; nur einseitige Temperatäränderungen, wie sie etwa durch Bestrahlung oder Luftströmungen bedingt sind, mussten vermieden werden. Um solche zu beseitigen, habe ich diesen Theil mit Papier und Tüchern gut zugedeckt.

In den Batteriezweig war auch ein Commutator eingeschaltet, und es wurde immer so eingestellt, dass sich beim Commutiren keine Stellungsänderung der Nadel zeigte.

Die electrodynamische Induction der einzelnen Brückenzweige auf sich selbst ist hier sehr klein und hebt sich in der Wirkung auf die Galvanometernadel nahezu auf (ein eventueller kleiner Ueberschuss in der einen Richtung wurde in Rechnung gezogen) nur der Eisendraht AC liefert infolge der circularen Magnetisirung einen starken Extrastrom, und wir bekommen beim Commutiren, insbesondere bei intensiveren Strömen, sehr kräftige Ausschläge der Galvanometernadel. Die Widerstände in den Brückenzweigen sind gegenüber dem Galvanometerwiderstande ziemlich klein, und mit Rücksicht darauf wäre es besser gewesen, längere Eisendrähte zu nehmen; doch wären dann wieder Schwierigkeiten wegen der Constanthaltung der Temperatur entstanden; aus gleichen Gründen habe ich es vermieden, dem Eisendrahte gegenüber

wieder einen Eisendraht als Brückenzweig anzubringen, wodurch der Ausschlag verdoppelt worden wäre.

Zur Bestimmung der axialen Magnetisirung wurde der gerade, ebenfalls ungefähr 1 m lange Draht [1]) in eine 121,5 cm lange Magnetisirungsspule (äusserer Durchmesser 3,5 cm) gebracht und nach der ballistischen Methode untersucht. Die Spule hatte zwei Lagen und 11,34 Windungen pro Längeneinheit. Die secundäre Rolle war auf ein Glasrohr gewickelt und hatte 150 Windungen. Sie befanden sich in der Mitte der Magnetisirungsspule und oben der Mitte des zu untersuchenden Drahtes. Ein in die Leitung des Primärstromes geschalteter Widerstandskasten gestattete die Anwendung verschiedener Stromstärken. Als Galvanometer diente dasselbe Instrument wie bei der Untersuchung der circularen Magnetisirung, nur waren die Rollen diesmal hinter einander geschaltet.

Wegen des sogenannten Kriechens eignet sich die ballistische Methode weniger gut zur Bestimmung von Magnetisirungscurven weicher Eisendrähte wie die magnetometrische. [2]) Für die Beantwortung der ersten Frage wäre das in Betracht zu ziehen, für die zweite ist es kaum von Belang, weil die Schwingungsdauer der Galvanometernadel dieselbe ist sowohl bei der Beobachtung der axialen, als auch der circularen Magnetisirung und daher der gemachte Fehler in beiden Fällen gleich gross ausfällt. [3])

---

1) Ging die axiale der circularen Magnetisirung voraus, so wurde der wirksame Theil des Drahtes durch das Anlöthen an die Punkte A und C ein wenig verkürzt.

2) J. A. Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen, p. 120 der deutschen Ausgabe.

3) Bezüglich der axialen Magnetisirung des weichen Eisendrahtes in schwachen Feldern habe ich Versuche mit einem Thomson-Carpentier-Galvanommeter bei zwei verschiedenen Schwingungsdauern (3 und 12 Sec.) gemacht, und es hat sich herausgestellt, dass die Magnetisirung bei „Eisen weich“ in einer Zeit ablaufen muss, welche auch gegen 3 Sec. kurz ist. Die der Magnetisirung entsprechenden Ausschläge wurden mit denen, welche eine bestimmte Condensatorenentladung ergab, verglichen.

Die Beobachtungsresultate.

1. Circular.

Das magnetische Verhalten eines Drahtes ist durch die Curve, welche man bei einem vollen Magnetisirungscyclus erhält, vollständig charakterisirt. Die Beobachtungen werden in solchen Fällen bekanntlich so gemacht, dass man die magnetisirende Kraft in kleinen Sprüngen wachsen, bez. abnehmen lässt, und zwar im positiven und negativen Sinne. Bei jedem Sprung wird der Zuwachs der Magnetisirungsintensität nach der ballistischen oder magnetometrischen Methode bestimmt. Diese Beobachtungsmethode ist nun allerdings auch bei der circularen Magnetisirung nicht ausgeschlossen; allein sie würde bedeutende Vorkehrungen erfordern, um die Widerstände in den Brückenzweigen während der Dauer eines ganzen Cyclus constant zu erhalten. Bei der hier gewählten Anordnung musste man von der cyklischen Beobachtung absehen, und ich habe daher immer den Ausschlag beim Commutiren beobachtet. Vor jeder Messung musste die Compensation der Zweigwiderstände durch Veränderungen am Nebenschlusswiderstande hergestellt werden. Die Beobachtungen waren ausserordentlich mühsam, da eine kleine Störung in der Temperaturvertheilung der Drähte gleich eine Aenderung der Ruhelage der Nadel zur Folge hatte. Auch die Thermoströme bildeten ein Hinderniss, welches sich manchmal recht bemerkbar machte. Bei grösseren Stromstärken wurden in den Zweigdrähten schon ziemlich beträchtliche Wärmemengen entwickelt, und man musste jedesmal nach Einsetzen des stärkeren Stromes einige Zeit warten, bis sich ein stationärer Zustand einstellte. Die stärksten Ströme, welche bei der circularen Magnetisirung in Anwendung kamen, hatten ungefähr 6,5 Amp. im Batteriezweig. Es schien mir nicht angezeigt, noch kräftigere anzuwenden.

Aus dem beim Commutiren erhaltenen halben Ausschlag des Galvanometers $\alpha/2$ wurde zunächst der Integralwerth der im Eisen inducirten electromotorischen Kraft nach der Formel

$$\int e\,dt = A\,\frac{RT}{\pi}\,\frac{\alpha}{2}\,e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\lambda}} \tag{1}$$

berechnet. Dabei ist

$$A = \frac{(w_3 + w_4)(w_1 + w_2) + (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)\varrho}{w_2 + w_4}.$$

Der Widerstand des Eisens ist hierbei mit w_1, der des benachbarten im Wasser befindlichen Messingdrahtes mit w_2 bezeichnet. R, T, λ, ϱ bedeuten bekanntlich den Reductionsfactor, die Schwingungsdauer, das logarithmische Decrement und den Widerstand des Galvanometers. Der Reductionsfactor wurde mit Hülfe eines Clark'schen Elementes und eines bekannten Widerstandes bestimmt. Das Auftreten oder Verschwinden der circularen Magnetisirung wirkt so wie eine Selbstinduction in dem betreffenden Zweige. Bezeichne ich mit S den Coefficienten dieser Selbstinduction, so bestimmt sich dessen Werth aus der Gleichung

$$Si_1 = \int e\,dt, \tag{2}$$

wo

$$i_1 = \frac{w_2 + w_3}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4} \cdot i.$$

i bedeutet die Stromstärke im Batterie-, i_1 die im Eisendrahtzweige.

Der weitaus grösste Theil des beim Commutiren erhaltenen Ausschlages entspricht der Induction durch die circulare Magnetisirung. Wären alle Batteriezweige gleich lang und gleich dick, so würden sich die electrodynamischen Inductionen gegenseitig aufheben. In unserem Falle traf dies nicht ganz zu, und es musste mit Rücksicht auf die nicht ganz gleiche Lage der Brückenzweige und auf die Stromstärkeverhältnisse in denselben an S eine kleine Correctur (insbesondere bei Bessemerstahl und Frischeisen) angebracht werden, deren Berechnung die theoretische Formel für den Selbstinductionscoefficienten s eines geradlinig gespannten Drahtes

$$s = 2l\left(\log\frac{2l}{rc} - \frac{1}{4}\right)$$

zu Grunde gelegt wurde. l ist dabei die Länge, r der Radius des Drahtes; $c = e^{1/4}$, wo e die Basis der natürlichen Loga-

rithmen. Die so corrigirten Werthe von S sind in den Tabellen unter $\overline{S}$ eingetragen. Aus diesem Werthe lässt sich die Susceptibilität $\varkappa$ berechnen, und zwar mit Hülfe einer Formel, welche von Kirchhoff[1]) entwickelt wurde. Kirchhoff zeigte, dass durch die circulare Magnetisirung der Selbstinductionscoefficient des Drahtes um $2\pi\varkappa l$ vergrössert wird. Wir setzen also

$$\overline{S} = 2\pi\varkappa l. \tag{2}$$

Berechnet man auf diese Weise $\varkappa$, so findet man, dass es insbesondere für weiches Eisen mit der Stromstärke (innerhalb der Versuchsgrenzen) bedeutend ansteigt. Bei den Messungen über die Magnetisirung in axialer Richtung gibt man zu jedem Werthe der magnetisirenden Kraft oder Feldstärke den entsprechenden Werth von $\varkappa$ an. Um die circulare mit der axialen Magnetisirung zu vergleichen, müsste man auch hier das gleiche thun; allein hier bietet sich insofern eine Schwierigkeit dar, als die circular wirkende magnetisirende Kraft bei einem vom Strom durchflossenen Drahte nur in gleichen Abständen von der Axe constant ist; sie steigt von der Axe, wo sie den Werth 0 hat, bis zur Peripherie, und ist hier ein Maximum, und zwar gleich $2i/r$, wo r den Radius des Drahtes und i die Stromstärke bedeutet. Bezeichnen wir mit H die magnetisirende Kraft an irgend einer Stelle des Drahtquerschnittes, mit a die Entfernung dieser Stelle von der Axe und mit u die Stromdichtigkeit, so ist

$$H = 2\pi a u. \tag{4}$$

Rechnet man nun aus der Formel (3) die Susceptibilität, so entspricht dies einer magnetisirenden Kraft, welche sicher zwischen 0 und $2i/r$ liegt; allein den genauen Werth von H, welcher zum berechneten $\varkappa$ gehört, kann man kaum angeben. Für hartes Eisen und für Stahl, bei welchen $\varkappa$ nur langsam ansteigt, wird der zum berechneten Werthe von $\varkappa$ gehörige

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 5. p. 1. Später hat auch Lorenz (Wied. Ann. 7.) diese Formel abgeleitet und zur Berechnung von $\varkappa$ benutzt.

Werth der magnetisirenden Kraft nahezu durch den Mittelwerth von H gegeben sein. Dieser Mittelwerth ergiebt sich, wenn man alle H über den ganzen kreisförmigen Drahtquerschnitt summirt und durch den Querschnitt dividirt. In den Curven sind die Werthe von $\varkappa$ überall auf den Mittelwerth von H bezogen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

i die Stromstärke im Batteriezweige
i_1 „ „ „ Eisendraht
} in abs. E.,

α den Galvanometerausschlag beim Commutiren,

β den Galvanometerausschlag beim Oeffnen des Primärstromes,

H_{max} und H_{mlt} den maximalen und den mittleren Werth der circularen magnetisirenden Kraft. Es ist $H_{mlt} = 0{,}666\ H_{max}$.

$\int e\,dt$ den Integralwerth der electromotorischen Kraft, entsprechend dem Galvanometerausschlag $\alpha/2$,

S und $\overline{S}$ den nicht corrigirten und corrigirten Werth des Selbstinductionscoefficienten,

$\alpha/2 - \beta$ entspricht dem remanenten Theil des circularen Magnetismus,

$\alpha - 2\beta/\alpha$ das Verhältniss des remanenten zum temporären Magnetismus.

Jeder der unter α eingetragenen Werthe ist das Mittel aus vier Beobachtungen; dasselbe gilt von β; in die Tabellen wurde jedoch nur der Mittelwerth eingetragen. Unter jeder Tabelle sind die Widerstände der Brückenzweige und die Galvanometerconstanten angegeben. Den Beobachtungen bei niederen Stromstärken (insbesondere für Bessemerstahl) darf kein grosses Gewicht beigelegt werden, da die Ausschläge sehr klein waren. Ich glaubte jedoch, diese Werthe nicht unberücksichtigt lassen zu müssen, da sie sich den weiteren Messungen ziemlich gut anschliessen.

Tab. I und II beziehen sich auf „Eisen weich“. Von dieser Sorte wurden zwei Proben untersucht, welche derselben Drahtrolle entstammten. Die erste Probe wurde zuerst circular, dann axial untersucht. Bei der zweiten Probe war die Reihenfolge axial, circular und wieder axial.

Tab. III und IV geben die Resultate für „Eisen hart". Es waren ebenfalls zwei Proben und die Reihenfolge hinsichtlich der axialen und circularen Magnetisirung dieselbe wie oben.

Tab. V gilt für den Bessemerstahldraht. Nur eine Probe. Die circulare Magnetisirung ging der axialen voraus.

Zu den Beobachtungen ist noch Folgendes zu bemerken. Die Messungen wurden mit der niedersten Stromstärke angefangen und bis zur höchsten fortgesetzt; bei dieser wurde der Draht hierauf mehrmals (hundertmal und darüber) ummagnetisirt, dann durch Stromschwächung und Wechsel entmagnetisirt und schliesslich die zweite und dritte Beobachtungsreihe gemacht. Die Mittelwerthe $\alpha/2$ sind in allen diesen Fällen den zwei letzten Reihen entnommen. Nur bei den Messungen in Tab. I wurde die Probe gleich zu Beginn bei der höchsten Stromstärke mehrmals ummagnetisirt.

2. Axial.

Die Bedeutung der Buchstaben ist in diesen Tabellen dieselbe wie vorher, H bedeutet jetzt die Feldstärke überhaupt, J die Intensität der Magnetisirung. Der Reductionsfactor des Galvanometers, bestimmt wie vorher, war in diesem Falle $=0{,}1072 \times 10^{-7}$ abs. E., $T=7{,}89$ Sec. Der Widerstand des Galvanometers, der Zuleitung und der Secundärrolle $= 3{,}24 \times 10^{9}$; $\lambda = 0{,}272$ (brig.). Bei niederen Feldstärken, insbesondere für die Beobachtungen an Bessemerstahl, habe ich statt des Hartmanngalvanometers ein solches von Thomson-Carpentier benutzt, welches ungefähr zehnmal grössere Ausschläge lieferte wie das erste. Die Beobachtungen wurden dann für die Verhältnisse des Hartmanngalvanometers umgerechnet und in die Tabellen eingetragen.

Den Tabellen ist ein „vor circ." oder „nach circ." beigefügt. Dies bedeutet, dass die in der Tabelle angeführten Messungen vor oder nach der Untersuchung der circularen Magnetisirung gemacht wurden.

Tabelle 1.

Eisen, weich. — 1. Probe, Länge = 103,5 cm.

t	t_1	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	H_{max}	H_{mit}	$\int e\,dt$	S	$\bar{S}$	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2}-\beta$	$\frac{\alpha-2\beta}{\alpha}$
		3,6										
		4,1										
0,022	0,012	3,5	1,9	1,7	0,23	0,15	116	9560	9300	14,3	0,2	0,11
		7,9										
		8,0										
0,041	0,023	8,5	4,1	3,4	0,43	0,29	250	11100	10840	16,7	0,7	0,17
		19,1										
		21,6										
0,084	0,046	19,6	10,1	8,2	0,87	0,58	615	13400	13140	20,2	1,9	0,19
		50,4										
		54,5										
0,155	0,085	53,1	26,4	17,5	1,62	1,08	1608	18920	18660	28,7	8,9	0,34
		120,0										
		126,5										
0,230	0,126	125,0	63,6	30,4	2,40	1,60	3873	30710	30450	46,8	33,2	0,52
		191,0										
		191,5										
0,265	0,145	190,0	95,4	38,6	2,77	1,85	5810	40000	39740	61,2	56,8	0,59
		517,4										
		533,2										
0,436	0,239	535,8	264,5	69,2	4,56	3,04	16110	67300	67040	103,5	195,3	0,70
		890										
		866										
0,659	0,362	862	436,5	98,5	6,90	4,60	26580	73370	73110	112,9	338,0	0,77

$w_1 = 0{,}0387$; $w_2 = 0{,}0464$; $w_3 = 0{,}0533$; $w_4 = 0\,0455 \times 10^9$;

$R = 0{,}409 \times 10^{-7}$; $\varrho = 0{,}187 \times 10^9$; $\tau = 8{,}21$ Sec.; $\lambda = 0{,}277$.

Tabelle II.

Eisen, weich. — 2. Probe, Länge = 104 cm.

i	i_1	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	H_{max}	H_{mit}	$\int e\,dt$	S	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2}-\beta$	$\frac{\alpha-2\beta}{\alpha}$
		5,1									
		5,3									
0,024	0,012	5,3	2,7	2,5	0,23	0,16	134	10890	16,3	0,2	0,08
		9,4									
		11,5									
0,041	0,021	10,8	5,6	4,3	0,40	0,27	283	13480	20,2	1,3	0,24
		24,3									
		26,4									
0,084	0,043	25,3	12,9	10,2	0,81	0,54	655	15340	23,0	2,7	0,21
		54,8									
		66,3									
0,079	0,079	66,0	33,1	21,3	1,50	1,00	1678	21290	31,9	11,8	0,36
		126,8									
		146,0									
0,229	0,116	145,5	72,9	37,0	2,22	1,48	3696	31760	47,5	35,9	0,49
		180,5									
		202,5									
0,264	0,134	198,2	100,1	44,0	2,56	1,71	5072	37770	56,5	56,1	0,56
		598,0									
		607,5									
0,428	0,218	630,3	309,4	86,3	4,15	2,76	15690	72090	107,9	223,1	0,72
		1029									
		1006									
0,688	0,342	1004	502,5	123,9	6,14	4,09	25480	79060	118,3	378,6	0,75

$\varkappa_0 = 0{,}0388$; $\varkappa_1 = 0{,}0409$; $\varkappa_2 = 0{,}0658$; $\varkappa_4 = 0{,}0840 \times 10^6$;

Eisen, hart. — 1. Probe, Länge = 104 cm.

i	i_1	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	H_{max}	H_{mit}	$\int e\,dt$	S	$\overline{S}$	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2}-\beta$	$\frac{\alpha-2\beta}{\alpha}$
		2,2										
		2,6										
0,022	0,012	2,5	1,2	0,9	0,24	0,16	73	6140	5860	9,0	0,3	0,25
		4,1										
		5,4										
0,040	0,022	5,6	2,5	1,6	0,44	0,29	152	6920	6641	10,2	0,9	0,36
		10,8										
		15,0										
0,081	0,045	11,5	6,2	4,1	0,90	0,60	375	8340	8060	12,3	2,1	0,34
		25,4										
		31,8										
0,151	0,084	27,7	14,1	8,9	1,67	1,11	852	10200	9020	15,2	5,2	0,37
		52,0										
		57,0										
0,225	0,124	55,2	27,4	15,9	2,48	1,65	1655	13340	13060	20,0	11,5	0,42
		62,0										
		73,5										
0,260	0,143	72,2	34,6	19,3	2,86	1,91	2090	14620	14340	22,0	15,3	0,44
		237,0										
		260,0										
0,427	0,236	251,0	124,7	49,2	4,72	3,15	7530	31910	31630	48,4	75,5	0,61
		585,6										
		582,9										
0,641	0,354	545,3	285,5	76,2	7,08	4,72	17240	48710	48430	74,2	209,0	0,73

$w_1 = 0{,}0385$: $w_2 = 0{,}0476$; $w_3 = 0{,}0525$; $w_4 = 0{,}0425 \times 10^9$;

$R = 0{,}423 \times 10^{-7}$; $\varrho = 0{,}187 \times 10^9$; $\tau = 7{,}87$ Sec.; $\lambda = 0{,}267$.

Tabelle IV.

Eisen, hart. — 2. Probe, Länge = 106 cm.

i	i_1	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	H_{max}	H_{mit}	$\int e\,dt$	S	$\overline{S}$	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2}-\beta$	$\frac{\alpha-2\beta}{\alpha}$
		2,4										
		2,8										
0,024	0,013	2,7	1,4	1,0	0,26	0,17	70	5470	5330	8,0	0,4	0,26
		4,3										
		5,5										
0,041	0,022	5,2	2,7	1,9	0,44	0,29	138	6270	6140	9,2	0,8	0,29
		13,1										
		14,5										
0,084	0,044	14,7	7,3	5,0	0,90	0,60	376	8470	8340	12,5	2,3	0,32
		26,2										
		30,8										
0,155	0,081	31,6	15,6	10,5	1,65	1,10	803	9820	9690	14,4	5,1	0,33
		52,4										
		56,5										
0,229	0,121	56,1	28,1	17,7	2,44	1,63	1447	11970	11840	17,8	10,4	0,37
		60,4										
		70,0										
0,264	0,139	69,4	34,8	21,2	2,82	1,88	1792	12860	12730	19,1	13,6	0,39
		184,7										
		209,5										
0,427	0,226	210,0	104,9	48,0	4,56	3,04	5402	23940	23810	35,8	56,9	0,54
		538,6										
		519,6										
0,632	0,334	517,2	259,2	83,8	6,74	4,49	13350	40000	39870	59,9	175,4	0,67

$\omega_1 = 0{,}0384$; $\omega_2 = 0{,}0480$; $\omega_3 = 0{,}0675$; $\omega_4 = 0{,}0808 \times 10^{-1}$;

i	i_1	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	H_{max}	H_{mit}	$\int e\,dt$	S	$\bar{S}$	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2}-\beta$	$\frac{\alpha-2\beta}{\alpha}$
		1,2										
		1,4										
0,021	0,011	1,4	0,7	0,6	0,23	0,15	50	4420	4820	6,9	0,1	0,14
		2,8										
		2,7										
0,039	0,021	3,1	1,4	1,3	0,42	0,28	100	4820	4720	7,6	0,1	0,07
		5,3										
		5,9										
0,078	0,042	6,0	2,9	2,5	0,85	0,57	207	4920	4820	7,7	0,4	0,14
		11,2										
		11,2										
0,142	0,077	11,2	5,6	4,4	1,55	1,03	400	5220	5120	8,2	1,2	0,21
		16,9										
		17,6										
0,205	0,111		8,6	7,3	2,23	1,49	614	5560	5460	8,7	1,3	0,15
		19,2										
		18,8										
0,236	0,127	20,2	9,7	7,5	2,57	1,71	693	5445	5345	8,6	2,2	0,23
		31,5										
		36,3										
0,372	0,201	34,5	17,0	14,2	4,05	2,70	1214	6070	5970	9,6	2,8	0,16
		52,0										
		50,5										
0,541	0,292	52,0	25,7	22,4	5,89	3,93	1835	6293	6193	9,9	3,3	0,12

$w_1 = 0{,}0761$; $w_2 = 0{,}088$; $w_3 = 0{,}1016$; $w_4 = 0{,}0870 \times 10^9$;

$R = 0{,}428 \times 10^{-7}$; $\varrho = 0{,}184 \times 10^9$; $\tau = 8{,}00$ Sec.; $\lambda = 0{,}267$.

In den meisten Fällen sind zwei Reihen beobachtet worden; eine vor und die andere nach mehrmaliger Ummagnetisirung bei der höchsten Stromstärke; für den Vergleich wurden immer nur die letzteren benutzt.

Für die Untersuchung der circularen Magnetisirung musste der Draht, wie erwähnt, stimmgabelförmig umgebogen werden. Der Bug kam gerade in die Mitte des Drahtes zu liegen. Zur Messung in der axialen Richtung ist der Draht wieder gerade gerichtet worden und die Secundärspule lag eben über der deformirten Stelle. Solche Deformationen ändern aber bei weichen Drähten die Susceptibilität ganz erheblich. Thatsächlich wurde diese in den nach der circularen Magnetisirung ausgeführten Beobachtungen durchwegs kleiner gefunden wie vorher. Der Grund kann in der vorausgegangenen circularen Magnetisirung oder auch in den Deformationen, wahrscheinlich aber in beiden liegen.

Mit „Eisen weich" (zweite Probe) habe ich noch folgenden Versuch gemacht. Der Draht wurde in zwei je 53 cm lange Hälften geschnitten und diese in der axialen Richtung untersucht. Die Resultate sind in Tab. XIII verzeichnet. Die Werthe von H sind mit Rücksicht auf die entmagnetisirende Wirkung der Enden corrigirt.[1]) Vergleicht man die Werthe von Tab. XIII mit jenen von Tab. VIII, so findet man, dass eine Hälfte bedeutend grössere, die andere etwas kleinere Werthe der Susceptibilität ergiebt als die Mitte. Der Draht war also wahrscheinlich schon von allem Anfang an magnetisch nicht ganz homogen. Für den Vergleich mit der circularen Magnetisirung habe ich die mit dem ungetheilten Drahte erhaltenen Zahlen benutzt.

Discussion der Resultate.

Wir wollen zunächst den Extrastrom oder den Integralwerth der electromotorischen Kraft $\int e\,dt$, welche durch die circulare Magnetisirung inducirt wird, in Betracht ziehen. In Tab. XIV sind die Werthe von $\int e\,dt$ und die entsprechenden Stromstärken für die einzelnen Drahtsorten zusammengefasst

1) Nach H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung, p. 45.

Tabelle VI.

Eisen weich. — 1. Probe, Länge = 101,5 cm (nach circ.)

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
0,00085	2,2	1,1	1,0	1,9	0,12	15,8	0,1	0,09
0,0022	6,5	3,2	2,9	5,6	0,31	17,9	0,3	0,11
0,0041	14,8	7,4	5,9	12,8	0,58	21,9	1,5	0,20
0,0067	30,1	15,0	11,0	25,9	0,95	27,1	4,0	0,27
0,0108	69,9	34,9	21,3	60,3	1,54	39,2	13,6	0,39
0,0128	105,7	52,8	28,0	91,2	1,82	50,0	24,0	0,45
0,0203	418,7	209,3	47,5	381,7	2,89	132	161,8	0,77
0,0311	761,9	380,9	63,3	658,2	4,43	149	317,6	0,83

Tabelle VII.

Eisen weich. — 2. Probe, Länge = 109 cm (vor. circ.)

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
	2,8	1,4	1,3				0,1	0,07
0,00083	3,1	1,5	1,4	2,7	0,12	22,7	0,1	0,07
	8,2	4,1	3,7				0,4	0,10
0,0022	9,4	4,7	4,1	8,1	0,31	26,0	0,6	0,13
	18,7	9,4	8,1				1,3	0,14
0,0044	23,0	11,5	9,4	19,9	0,63	31,6	2,1	0,18
	34,6	17,3	13,8				3,5	0,20
0,0067	42,8	21,4	15,8	37,0	0,95	38,9	5,6	0,26
	86,5	43,2	27,0				16,2	0,37
0,0108	107,8	53,9	29,7	93,1	1,54	60,6	24,2	0,45
	149,3	74,7	36,1				38,6	0,52
0,0130	181,2	90,6	39,3	156,6	1,85	84,8	51,3	0,57
	577,2	288,6	63,8				225	0,78
0,0204	583,6	291,6	63,2	504,2	2,91	173	229	0,78
	930,6	465,3	82,4				383	0,82
0,0312	910,8	455,5	81,7	787,1	4,45	177	374	0,82

Tabelle VIII.

Eisen, weich. — 2. Probe, Länge = 106,5 cm (nach circ.).

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
	2,2	1,1	1,1				0,0	0,03
0,00084	2,4	1,2	1,1	2,0	0,12	17,1	0,1	0,03
	6,6	3,3	3,0				0,3	0,09
0,0022	7,5	3,8	3,3	6,6	0.31	21,2	0,5	0,13
	15,7	7,9	6,6				1,3	0,17
0,0044	19,1	9,6	7,6	16,6	0,62	26,8	2,0	0,21
	28.6	14,3	11,2				3,1	0,22
0,0067	34,8	17,4	12,6	30,1	0,95	31,6	4,8	0,28
	67,2	33,6	21,6				12,0	0,36
0,0108	82,2	41,1	24,5	71,0	1,53	46,3	16,6	0,40
	103,6	51,8	29,0				22,8	0,44
0,0129	129,4	64,7	31,6	111,8	1,83	61,9	33,1	0,51
	463,3	231,6	51,8				179,8	0,78
0,0202	477,1	238,5	51,3	412,1	2,88	143	187,2	0,78
	807,7	403,8	67,4				336,4	0,83
0,0308	788,2	394,1	67,8	681,0	4,39	155	326,3	0,83

Tabelle IX.

Eisen, hart. — 1. Probe, Länge = 101,5 cm (nach circ.).

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
0,00085	1,1			1,0	0,12	8,7		
0,0022	2,9	1,5	1,3	2,8	0,31	9,0	0,2	0,12
0,0041	6,9	3,5	2,8	6,6	0,58	11,3	0,7	0,20
0,0067	14,2	7,1	5,5	13,7	0,94	14,5	1,6	0,23
0,0108	30,8	15,4	10,6	29,8	1,55	19,3	4,8	0,31
0,0128	42,4	21,2	13,3	41,0	1,84	22,3	7,9	0,37
0,0203	118,7	59,3	25,2	114,7	2,90	39,6	34,1	0,57
0,0311	293,2	146,6	47,8	283,7	4,43	64,0	96,8	0,66

Tabelle X.

Eisen, hart. — 2. Probe, Länge = 110 cm (vor circ.).

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
	0,90	0,45	0,43				0,02	0,04
0,00087	0,94	0,47	0,47	0,9	0,12	7,4	0,00	0,00
	2,7	1,3	1,2				0,09	0,07
0,0022	2,8	1,4	1,3	2,7	0,31	8,8	0,1	0,07
	6,0	3,0	2,7				0,3	0,10
0,0044	6,6	3,3	2,8	6,4	0,62	10,3	0,5	0,15
	10,8	5,4	4,4				1,0	0,19
0,0067	11,6	5,8	4,6	11,2	0,96	11,7	1,2	0,21
	21,8	10,9	8,2				2,7	0,25
0,0108	23,2	11,6	8,6	22,5	1,54	14,6	3,0	0,26
	28,7	14,4	10,7				3,7	0,26
0,0129	31,1	15,6	10,5	30,1	1,83	16,4	5,1	0,33
	69,4	34.7	20,7				14,0	0,40
0,0204	74,3	37,2	22,4	71,9	2,91	24,7	14,8	0,40
	197,4	98,7	37,2				61,5	0,62
0,0312	186,1	93,1	36,8	180,0	4,44	40,5	56,3	0,60

Tabelle XI.

Eisen, hart. — 2. Probe, Länge = 104 cm (nach circ.).

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
	0,93	0,46	0,44				0,02	0,04
0,00081	0,93	0,46	0,46	0,9	0,12	7,8	0,00	0,00
	2,7	1,35	1,25				0,09	0,07
0,0022	2,7	1,36	1,27	2,6	0,31	8,6	0,09	0,07
	6,2	3,1	2,8				0,3	0,10
0,0043	6,3	3,1	2,8	6,1	0,61	10,0	0,3	0,10
	11,2	5,6	4,5				1,1	0,20
0,0066	11,4	5,7	4,6	11,0	0,94	11,8	1,1	0,19
	22,6	11,3	8,8				2,5	0,22
0,0107	22,9	11,5	8,7	22,2	1,52	14,6	2,8	0,24
	30.0	15,0	11,0				4,0	0,27
0,0128	30,8	15,4	11,2	23,8	1,82	16,4	4,2	0,27
	71,7	35,8	22,2				13,6	0,37
0,0201	75,0	37,5	22,4	72,6	2,87	25,3	15,1	0,40
	217,5	108,7	39,8				68,0	0,63
0,0307	202,9	101,4	39,3	196,2	4,37	44,9	62,1	0,61

Tabelle XII.

Bessemerstahl. — Länge = 97 cm (nach circ.).

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{\alpha}$
0,00085	0,78	0,39		0,75	0,12	6,2		
0,0022	1,9	0,95	0,95	1,84	0,31	5,9	0	0,00
0,0041	3,6	1,8	1,8	3,5	0,58	6,0	0	0,00
0,0067	6,1	3,05	2,9	5,9	0,94	6,2	0,15	0,05
0,0108	10,0	5,0	4,8	9,6	1,55	6,2	0,2	0,04
0,0128	12,0	6,0	5,7	11,6	1,84	6,3	0,3	0,05
0,0203	19,8	9,9	9,4	19,1	2,90	6,6	0,5	0,05
0,0311	32,7	16,4	14,7	31,6	4,43	7,1	1,7	0,10

Tabelle XIII.

Eisen, weich. — 2. Probe. — Die Hälften, je 53 cm lang.

i	α	$\frac{\alpha}{2}$	β	J	H	$\varkappa$	$\frac{\alpha}{2} - \beta$	$\frac{\alpha - 2\beta}{2}$
	2,9	1,45	1,4	2,5		22,5	0,05	0,04
0,00079	2,4	1,20	1,1	2,1	0,11	18,6	0,1	0,08
	8,7	4,35	3,9	7,6		25,5	0,45	0,10
0,0021	7,3	3,65	3,3	6,4	0,30	21,3	0,35	0,10
	21,0	10,5	8,6	18,1		30,7	1,9	0,18
0,0042	17,6	8,8	7,4	15,2	0,59	25,7	1,4	0,16
	39,1	19,6	14,4	33,9		37,3	5,2	0,27
0,0065	32,4	16,2	12,2	28,0	0,91	30,7	4,0	0,24
	92,6	46,3	27,2	80,0		55,2	19,1	0,41
0,0105	73,8	36,9	23,0	63,8	1,45	43,8	13,9	0,38
	140,1	70,0	35,3	120,8		70,2	34,7	0,50
0,0125	107,7	54,3	30,0	93,8	1,72	54,1	24,3	0,44
	461,0	230,5	53,9	398,3		153,8	176,6	0,77
0,0197	375,0	187,5	52,6	324,0	2,61	123,2	135,6	0,72
	808,0	404,0	85,5	698,1		178,3	318,5	0,79
0,0301	697,5	348,7	74,2	602,6	5,95	152,0	274,5	0,79

und in der Curventafel Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Werthe von $\int e\,dt$ steigen insgesammt mit der Stromstärke, am stärksten beim weichen, dann weniger stark beim harten Eisen, sehr mässig und nahezu in einer geraden Linie beim Bessemerstahl. Der Verlauf von $\int e\,dt$ ist zu vergleichen mit der Magnetisirungsintensität bei der axialen Magnetisirung; bei dieser Versuchsanordnung muss $\int e\,dt$ bei zunehmender Stromstärke einem constanten Werthe zustreben. Die zwei Curven des weichen Eisens verlaufen ganz ähnlich, nur

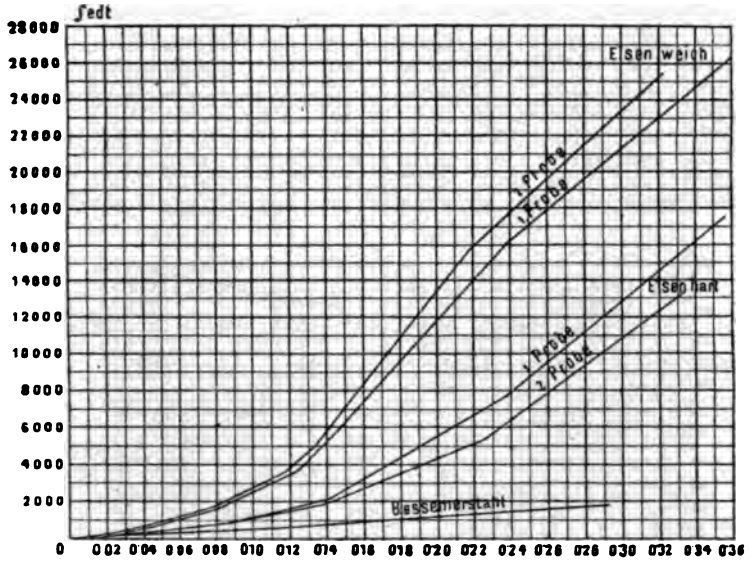


Fig. 2.

sind sie quantitativ ein wenig verschieden, was zum Theil in der nicht ganz gleichen materiellen Beschaffenheit, zum Theil aber auch in der etwas verschiedenen Länge der beiden Probestücke seinen Grund hat. Dasselbe gilt für die beiden Curven des harten Eisens.

Aus den Werthen von $\int e\,dt$, bez. den Selbstinductionscoefficienten sind die Werthe der Susceptibilität berechnet worden.

Der Verlauf ist ähnlich wie bei der axialen Magnetisirung, das Maximum der Susceptibilität scheint auch beim weichen Eisen noch nicht erreicht zu sein; kräftigere Ströme, bei denen

das Maximum erreicht und überschritten worden wäre, konnten eben nicht angewendet werden. In den Curvenfiguren 3 und 4 sind die Werthe von $\varkappa$ und die dazu gehörigen Feldstärken sowohl für die circulare als auch axiale Magnetisirung eingetragen.

Tabelle XIV.

Eisen, weich 1. Probe		Eisen, weich 2. Probe		Eisen, hart 1. Probe		Eisen, hart 2. Probe		Bessemerstahl	
i_1	$\int edt$	i_1	$\int edt$	i_1	$\int edt$	i_1	$\int edt$	i_1	$\int edt$
0,012	116	0,012	134	0,012	73	0,013	70	0,011	50
0,023	150	0,021	253	0,022	152	0,022	138	0,021	100
0,046	615	0,043	655	0,045	375	0,044	376	0,042	227
0,085	1608	0,079	1678	0,085	852	0,082	803	0,077	400
0,125	3873	0,116	3696	0,124	1655	0,121	1447	0,111	614
0,145	5810	0,133	5072	0,143	2090	0,139	1792	0,127	693
0,239	16110	0,218	15690	0,236	7533	0,226	5402	0,201	1214
0,362	26580	0,322	25480	0,354	17240	0,334	13350	0,292	1835

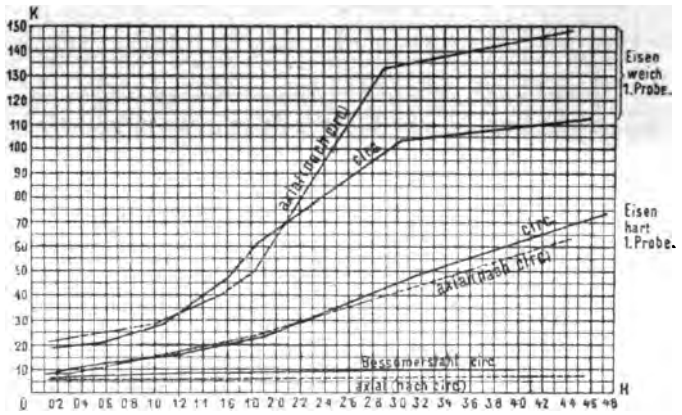


Fig. 3.

Nun kommen wir zur zweiten Frage, deren Lösung wir uns gestellt haben, und diese lautet: Wie ist das Verhältniss der Permeabilität in axialer und circularer Richtung?

H. Herwig (l. c.) hat für Gasleitungsröhren gefunden, dass die Curve der circularen Magnetisirungsfunctionen von ungefähr demselben Anfangspunkt mit der Curve der axialen Functionen beginnend, später bedeutend steiler ansteigt. Herwig konnte bei den Versuchen über die circulare Magne-

tisirung die zusammengehörigen Werthe der Feldstärke und der Susceptibilität ziemlich genau angeben; weniger gut war dies bei der axialen Magnetisirung möglich; wegen der Röhrenform und des kleinen Axenverhältnisses war die wirkliche Feldstärke kaum sicher zu ermitteln. Bei den vorliegenden Versuchen ist es umgekehrt. Wie schon oben erwähnt, ist die circular wirksame magnetisirende Kraft in einem vom Strom durchflossenen Drahte in der Axe $= 0$ und in der Peripherie ein Maximum; dementsprechend wird auch die Susceptibilität an

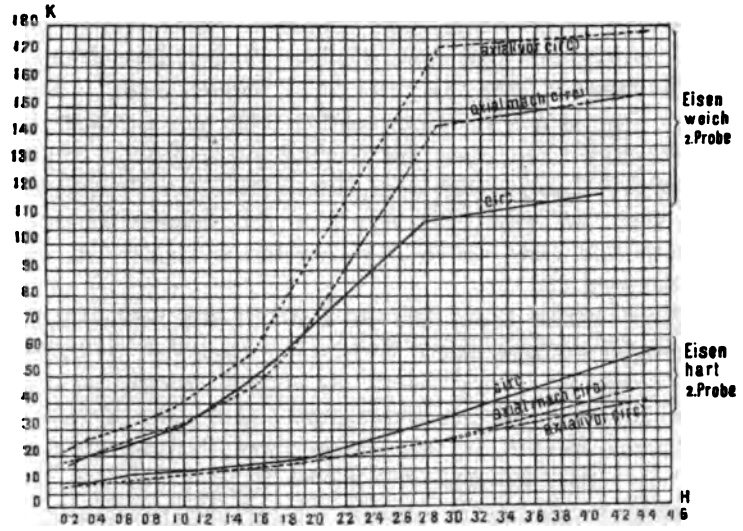


Fig. 4.

verschiedenen Stellen des Querschnittes verschieden sein, und der aus dem Extrastrom gerechnete setzt sich aus einer Summe von ungleichen Werthen zusammen. Für Drähte mit geringer, langsam ansteigender Susceptibilität wird das aus dem Extrastrom gerechnete ziemlich richtig dem Mittelwerth der magnetisirenden Kraft entsprechen. Für weiches Eisen, bei dem die Susceptibilität anfangs langsam, dann aber rasch ansteigt, bekommen wir jedoch auf diese Weise einen Werth von $\varkappa$, welcher für den Mittelwerth der magnetisirenden Kraft zu gross ist. Bei der Beantwortung der zweiten Frage muss man sich daher diese Erwägungen vor Augen halten.

Betrachten wir zunächst die auf das weiche Eisen bezüglichen Daten und Curven (Fig. 3 und 4). In den Curven sind die Werthe von $\varkappa$ und die zugehörigen H (für die circulare Magnetisirung die Mittelwerthe) eingetragen. Sieht man zunächst von der einen auf die axiale Magnetisirung bezüglichen Curve der Probe 2 ab, welche vor der circularen erhalten wurde, so zeigen beide Proben einen fast gleichen Verlauf. Die Axialcurve liegt bei kleinen Werthen der Feldstärken über der circularen, dann schneidet sie diese und erhebt sich schliesslich bei höheren magnetisirenden Kräften wieder ganz beträchtlich über dieselbe. Die Axialcurve in Fig. 4, welche mit dem ganz frischen weichen Eisendraht vor den Messungen über die circulare Magnetisirung erhalten wurde, liegt jedoch ganz beträchtlich über der Circularcurve. Berücksichtigt man, dass die Werthe von $\varkappa$ für die circulare Magnetisirung gegenüber dem Mittelwerthe von H sicher zu hoch sind, so folgt daraus, dass für weiches Eisen die Susceptibilität rings um die Axe durchwegs kleiner ist, als in der Richtung der Axe.

Beim harten Eisen hat die Probe 1 für beide Magnetisirungsarten etwas grössere Werthe von $\varkappa$ geliefert als Probe 2. Letztere war magnetisch härter als erstere, obwohl beide derselben Drahtrolle entnommen wurden. Auch das Verhältniss der beiden Curven ist bei diesen zwei Proben etwas verschieden. Bei der härteren Probe 2 liegt die Axialcurve durchwegs unter der circularen. Bei Probe 1 verlaufen sie anfänglich zusammen, dann erst nehmen sie den Verlauf so wie bei Probe 2, ohne sich jedoch so weit voneinander zu entfernen wie bei dieser. Die Versuche von Herwig mit gezogenen Gasleitungsröhren gehören in diese Rubrik und stimmen, wie man sieht, qualitativ mit den hier gemachten Beobachtungen überein. Ein Vergleich der für weiches und hartes Eisen erhaltenen Resultate lehrt also, dass durch den Zug die Susceptibilität sowohl in axialer, als auch circularer Richtung heruntergesetzt wird, jedoch stärker in der axialen als in der circularen, sodass für Eisen, welches durch Zug gehärtet wird, die Susceptibilität in der axialen Richtung kleiner werden kann als in der circularen.

Beim Bessemerstahl liegt die Axialcurve ganz unter der

circularen; hier ist die Susceptibilität rings um die Axe entschieden grösser als in der Richtung derselben.

Bei allen Versuchen wurden auch Messungen über den remanenten Magnetismus vorgenommen. Ich habe einige der Resultate in den Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt. Es bezieht sich, wie vorher, die ausgezogene Curve auf die circulare, die gestrichelte aber auf die axiale Magnetisirung. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass die Daten, welche

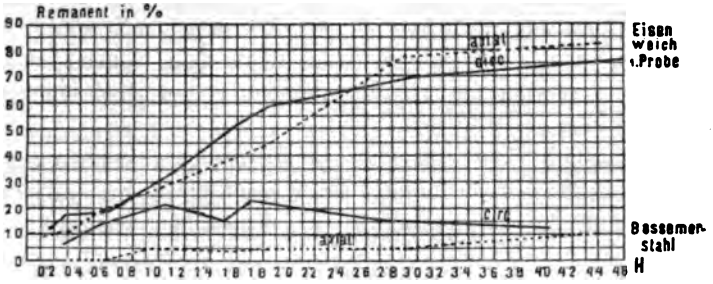


Fig. 5.

sich auf den remanenten Magnetismus in schwachen Feldern (insbesondere bei circularer Magnetisirung) beziehen, ziemlich

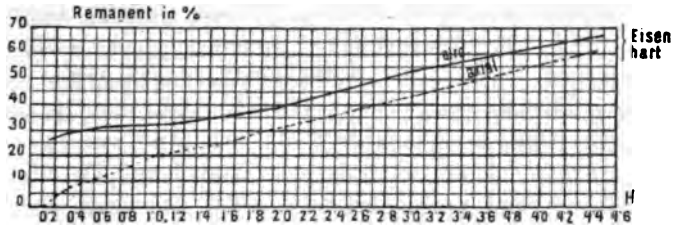


Fig. 6.

unsicher sind und daher den entsprechenden Curven in diesem Gebiete nur ein qualitativer Werth beizulegen ist. Die Curven geben einerseits den remanenten Magnetismus in Procenten des temporären, andererseits die Feldstärke. Beim weichen Eisen durchschlingen sich die beiden Curven, schliesslich bleibt die Axialcurve etwas über der circularen. Der remanente Magnetismus beginnt bei beiden Arten der Magnetisirung mit niederen Werthen und erreicht bei den höchsten hier angewendeten Feldern ca. 70 Proc. des temporären.

Für hartes Eisen und Bessemerstahl sind die Werthe des remanenten Magnetismus für die circulare Magnetisirung durchweg grösser als für die axiale. Der unregelmässige Verlauf der Circularcurve für Bessemerstahl ist jedenfalls Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Auffallend ist der Umstand, dass die Circularcurven bei diesen zwei Drähten schon ziemlich hohe Werthe anzeigen, wo die Axialcurven noch den Werth Null angeben. Auch Herwig hat bei den Eisenröhren gefunden, dass der remanente Magnetismus bei der circularen Magnetisirung durchweg grösser ist als bei der circularen; bei seinen Versuchen war jedoch dieses Ergebniss, wegen der beträchtlichen entmagnetisirenden Wirkung der Röhrenenden, vorauszusehen.

Schliesslich lässt sich den Beobachtungen noch einiges über den Einfluss mehrmaliger Ummagnetisirung bei stärkeren Feldern auf die Susceptibilität in schwachen Feldern entnehmen.

Ein hundertmaliger Magnetisirungswechsel bei der höchsten hier angewendeten Feldstärke hatte beim wechen und harten Eisen in allen Fällen eine grössere Susceptibilität in niederen Feldern zur Folge. Bei der Maximalfeldstärke selbst, wurde die Susceptibilität durch diesen Wechsel jedoch heruntergesetzt. Mit 100 Wechseln war schon ein constanter Zustand erreicht, weitere 100 Ummagnetisirungen übten keine Veränderung mehr aus. Beim Bessemerstahl konnte jedoch ein solcher Einfluss in keinem Falle constatirt werden.

Die Frage, ob ein Einfluss der axialen auf die circulare Magnetisirung und umgekehrt vorhanden ist, lässt sich aus diesen Beobachtungen schwer beantworten, weil die Messungen bei circularer und axialer Magnetisirung nicht hintereinander gemacht werden konnten, ohne den Draht zu deformiren. Der Unterschied in den Axialcurven für weiches Eisen, welche vor und nach der circularen Magnetisirung erhalten wurden (Fig. 4), kann sowohl der circularen Magnetisirung, als auch den Deformationen zugeschrieben werden.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

Schickt man durch Eisendrähte einen Strom, so entstehen beim Schliessen und Oeffnen des Stromes infolge der circu-

laren Magnetisirung kräftige Extraströme, aus welchen man mit Hülfe einer von Kirchhoff entwickelten Formel die Susceptibilität der betreffenden Drahtsorte berechnen kann. Es wurden nun an demselben Drahte Bestimmungen der Susceptibilität in circularer und axialer Richtung vorgenommen. Die Beobachtungen ergaben bei den untersuchten Drahtsorten in qualitativer Beziehung einen gleichen Verlauf der Susceptibilität in beiden Richtungen; in quantitativer Hinsicht ist jedoch ein bemerkenswerther Unterschied zu constatiren.

Beim weichen, ausgeglühten Eisen ist die Susceptibilität rings um die Axe kleiner als in der Richtung derselben. Wird der Eisendraht durch Zug gehärtet, so vermindert sich die Susceptibilität in der Längsrichtung rascher als in der circularen und das für das weiche Eisen beobachtete Verhältniss kann sich sogar umkehren.

Beim Bessemerstahl ist die circulare Susceptibilität entschieden grösser als die axiale.

Der remanente Magnetismus verläuft beim weichen Eisen ziemlich gleich in beiden Richtungen. Beim harten Eisen und Bessemerstahl ist er grösser bei der circularen Magnetisirung als bei der axialen und der Unterschied ist insbesondere in schwachen Feldern sehr gross.

Ein mehrmaliges Ummagnetisiren bei grösseren Feldstärken erhöht die Susceptibilität in niederen Feldern.

10. *Ueber die durch die schwächsten Felder erzeugte Magnetisirung des Eisens; von P. Culmann.*

Hr. Werner Schmidt hat vor kurzem über die Magnetisirung des Eisens durch sehr kleine Kräfte in diesen Annalen [1]) eine Untersuchung veröffentlicht, zu welcher ich mir zwei Bemerkungen erlauben möchte.

I. Hr. Schmidt sagt [2]): „Die Magnetisirungsfunction $\varkappa$ des weichen Stahles ist für kleine Kräfte grösser als die des Eisens.“ In dieser Allgemeinheit ist die Behauptung nicht richtig, es kommt auf die Natur und den Härtezustand des Eisens an. Durch Anlassen kann die Magnetisirungsfunction des Eisens von 6,85 bis auf 22,0 gesteigert werden, wie Lord Rayleigh [3]) gezeigt hat. Der grösste Werth von $\varkappa$, welchen Hr. Schmidt für weichen Stahl gefunden hat, beträgt nur 13,65, ist also bedeutend kleiner als der eines wohl ausgeglühten weichen schwedischen Eisens. Auch die Werthe für $\varkappa$, welche man aus den von Hrn. Rössler [4]) für die Magnetisirung gegebenen Zahlen berechnen kann, übersteigen den von Hrn. Schmidt für weichen Stahl gefundenen Werth, der kleinste derselben beträgt 17,6.

II. Man hat bisher immer angenommen [5]), dass in sehr schwachen Feldern die Magnetisirung J in der Weise von der magnetischen Kraft H abhänge, dass die Beziehung gelte

$$J = a H + b H^2.$$

1) W. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 655. 1895.
2) l. c. p. 667.
3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **23.** p. 241.
4) G. Rössler, Electr. Zeitschr. p. 134. 1893.
5) J. A. Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen. Deutsche Ausgabe von L. Holborn und St. Lindeck p. 118.

Aus dieser von Bauer zuerst aufgestellten Formel [1]) folgt, dass die Magnetisirungsfunction $\varkappa$ oder J/H gleich $a + bH$ ist. Solange also H sehr klein bleibt, muss $\varkappa$ denselben Werth a behalten. Wird dann H grösser, so muss $\varkappa$ *allmählich* von den constanten zu regelmässig wachsenden Werthen übergehen. Mit diesem Bauer'schen Gesetze stehen die Resultate des Hrn. Schmidt in directem Widerspruch. Hr. Schmidt sagt [2]): „Die von Lord Rayleigh zuerst beobachtete Konstanz der Magnetisirungsfunction $\varkappa$ für kleinste Kräfte ist bestätigt. Die Grenze der Proportionalität zwischen magnetischen Kräften und magnetischen Momenten lässt sich mit für die Technik genügender Genauigkeit als nahe am Felde $H = 0{,}06$ liegend annehmen. Dieser Werth bildet einen *ziemlich plötzlichen Uebergang* in der Curve $\varkappa = f(H)$."

Die Versuche des Hrn. Schmidt beziehen sich auf Eisen und weichen Stahl, bei dem ersteren ist der plötzliche Uebergang von den constanten zu den wachsenden Werthen von H besonders auffallend, man vergleiche nur die Curve für das Ellipsoid (40) auf p. 666. Diese Curve scheint aus zwei geraden Linien zu bestehen, einer ersten kurzen Strecke von $H = 0$ bis $H = 0{,}06$, welche den constanten Werthen von $\varkappa$ entspricht, $\varkappa$ wächst innerhalb dieser Strecke nur von 9,00 auf 9,01, und einer zweiten ziemlich rasch ansteigenden Geraden. Die Nullmethode, welche Hr. Schmidt angewendet hat, schliesst die Möglichkeit eines grösseren Fehlers in der Bestimmung der relativen Werthe von $\varkappa$ fast aus, ist doch die Messung der Magnetisirung in letzter Instanz auf die Messung einer Stromstärke durch ein Galvanometer von Deprez und d'Arsonoal zurückgeführt. Für das von Hrn. Schmidt untersuchte, leider nicht näher bezeichnete, Eisen scheint daher die Bauer'sche Formel nicht zu gelten.

Angesichts dieser Thatsache schien es mir angezeigt, die experimentellen Daten, auf welche diese Formel sich stützt, etwas näher auf ihre Beweiskraft zu untersuchen. So viel ich weiss, sind vor Hrn. Schmidt nur von drei Physikern Messungen veröffentlicht worden, welche sich auf den ersten Anfang der Magnetisirungscurve beziehen.

1) C. Bauer, Wied. Ann. 11. p. 399. 1880.
2) l. c. p. 667.

Erstens hat Hr. Bauer selbst zwei Reihen correspondirender Werthe von H und J mitgetheilt, welche nach seiner Auffassung ziemlich gut übereinstimmen. Der Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und H soll nach Hrn. Bauer für diese Reihen durch die Formel [1])

$$\varkappa = 15{,}0 + 100\,H$$

ausgedrückt werden können. Tab. I gibt unter H und $\varkappa$ die von Hrn. Bauer beobachteten zusammengehörigen Werthpaare der magnetisirenden Kraft und der Magnetisirungsfunction, unter $\varkappa_1$ die nach seiner Formel berechneten Werthe von $\varkappa$.

Tabelle I.

H	$\varkappa$	$\varkappa_1$	$\varkappa - \varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa - \varkappa_2$
Erste Reihe					
0,01580	**16,46**	**16,58**	**− 0,12**	**16,24**	**+ 0,22**
0,03081	**17,65**	**18,08**	**− 0,43**	**17,89**	**− 0,24**
0,07083	**23,00**	**22,08**	**+ 0,92**	**22,29**	**+ 0,71**
0,13188	**28,90**	**28,19**	**+ 0,71**	**29,01**	**− 0,11**
0,23011	**39,81**	**38,01**	**+ 1,80**	**39,81**	**0,0**
0,28422	**58,56**	**43,42**	**+ 15,14**	**45,76**	**+ 12,8**
Zweite Reihe					
0,0130	15,50	16,30	− 0,80	14.91	+ 0,59
0,0847	18,38	23,47	− 5,09	19,34	− 0,96
0,0946	20,49	24,46	− 3,97	19,97	+ 0,52
0,1864	25,07	33,64	− 8,57	25,66	− 0,59
0,2903	32,40	44,03	− 11,63	32,10	+ 0,30
0,3397	35,20	48,97	− 13,77	35,16	+ 0,04

Vergleicht man die beobachteten und berechneten Werthe von $\varkappa$ mit einander, so findet man, dass die Bauer'sche Formel die zweite Beobachtungsreihe gar nicht und die fünf ersten Zahlen der ersten Reihe nur angenähert darstellt. Die beiden Zahlenreihen sind übrigens durchaus verschieden. Sie können höchstens insofern als eine Bestätigung seines Gesetzes angesehen werden, als man jede für sich allein betrachtet. Nach Ewing [2]) erhält man, wenn man

$$\varkappa = 14{,}5 + 110\,H$$

1) l. c. p. 399, ich habe den Coefficienten von H mit 10 multiplicirt, damit H im C. G. S.-System ausgedrückt sei.

2) l. c. 117.

setzt, Zahlen, welche mit der ersten Reihe sehr befriedigend übereinstimmen. Für die zweite Reihe kann man etwa

$$\varkappa = 14{,}1 + 62\,H$$

setzen. Die nach diesen zwei *verschiedenen* Formeln für $\varkappa$ berechneten Werthe, stehen unter $\varkappa_2$ in der Tab. I. Die Verschiedenheit der Coefficienten dieser zwei Formeln ist nicht besonders auffallend, hat doch Tomlinson [1]), nachgewiesen, dass die mannigfaltigsten Einflüsse diese Grössen zu ändern im Stande sind, unter anderen leichte Erschütterungen. Die Zahl der für jede Reihe gegebenen Beobachtungen ist indessen so gering, ihre Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Zahlen so unvollkommen, dass die Bauer'schen Beobachtungen nicht als ein guter Beweis seiner Formel angesehen werden können, immerhin spreehen sie für dieselbe.

Zweitens ist Lord Rayleigh in seiner grundlegenden Arbeit über den durch kleine Felder erzeugten Magnetismus zu derselben Formel, wie Hr. Bauer gelangt, er findet für ziemlich hartes schwedisches Eisen [2]):

$$\varkappa = 6{,}4\,(1 + 0{,}8\,H)$$

Die Uebereinstimmung der berechneten mit den acht beobachteten Werthepaaren ist sehr befriedigend, es muss also für dieses harte schwedische Eisen und das von Lord Rayleigh eingeschlagene Magnetisirungsverfahren (aufsteigende Commutirung) die Bauer'sche Formel bis zu dem Werthe $H = 1{,}2$, so weit gehen Lord Rayleigh's Versuche, als bewiesen betrachtet werden.

Bemerkenswerth ist, dass bei der ersten Bauer'schen Beobachtungsreihe die Formel schon bei $H = 0{,}284$ zu gelten aufhört, während sie nach Lord Rayleigh bis $H = 1{,}2$ giltig bleibt. Dieser Unterschied rührt wohl, wie die Verschiedenheit der Constanten, welche in die Formel eingehen, hauptsächlich daher, dass Lord Rayleigh hartes, Hr. Bauer aber weiches Eisen untersuchte.

Drittens hat Hr. Rössler eine ziemlich umfangreiche Reihe von Werthen für J mitgetheilt, welche in das hier in

1) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 14. 1880.
2) Lord Rayleigh, l. c. p. 239.

Betracht kommende Intervall fallen. Die Rössler'schen Zahlen beziehen sich auf sehr weiches Eisen, das Magnetisirungsverfahren ist die aufsteigende Commutirung. Hr. Rössler zieht aus seinen Versuchen den Schluss[1]): „Die Function $\mu = f(H)$ ist bis $H = 0{,}9$ als eine gerade Linie zu betrachten. Die Werthe von J sind also abhängig von H durch eine Function zweiten Grades

$$J = aH + bH^2,$$

die schnelle Zunahme von μ bei den drei ersten Werthen von H ist allerdings auffällig." Man sollte nach diesem Satze glauben, die Rössler'schen Zahlen würden (abgesehen von den drei ersten Werthen) die Bauer'sche Formel bestätigen; das ist aber nicht der Fall. Leider hat uns Hr. Rössler nicht mitgetheilt, welches die Constanten sind, die man in die Formel einzusetzen hat, um J zu erhalten. Ich habe keine auffinden können. Zeichnet man die Curve für μ, so erhält man zwar eine auffallend gerade Linie, diese Gerade beginnt aber erst bei den Werthe $H = 0{,}916$; die 20 ersten Werthe liegen nicht auf derselben. Dem entsprechend erhält man auch, wenn man etwa

$$J = 22{,}3\,H + 23{,}3\,H^2)$$

setzt, Werthe für J, welche die 24 letzten Werthe recht gut, die 20 ersten aber gar nicht darstellen. Tab. II gibt die nach dieser Formel berechneten, neben den beobachteten Werthen.

Tabelle II.

H	J beob.	J ber.	Differenz	in Proc.	H	J beob.	J ber.	Differenz	in Proc.
0,0014	0,0246	0,0312	−0,0066	−27	0,0303	0,640	0,697	−0,057	−8,9
0,00269	0,0502	0,0602	−0,0100	−20	0,0350	0,747	0,809	−0,062	−8,3
0,00450	0,0900	0,1008	−0,0108	−12	0,0397	0,859	0,922	−0,063	−7,3
0,00668	0,132	0,150	−0,018	−14	0,0449	0,971	1,048	−0,077	−7,9
0,01102	0,231	0,248	−0,017	− 7,4	0,0499	1,091	1,171	−0,080	−7,3
0,0139	0,285	0,315	−0,030	−11	0,0533	1,192	1,304	−0,112	−9,4
0,0177	0,368	0,402	−0,034	− 9,2	0,0601	1,322	1,424	−0,102	−7,7
0,0220	0,452	0,501	−0,049	−11	0,0660	1,457	1,574	−0,117	−8,0
0,0261	0,554	0,598	−0,044	− 7,9	0,0732	1,628	1,757	−0,129	−7,9

1) Rössler, l. c. p. 134.

H	J beob.	J ber.	Differenz	in Proc.	H	J beob.	J ber.	Differenz	in Proc.
0,0816	1,831	1,975	−0,144	−7,9	0,397	12,51	12,52	−0,01	−0,1
0,0847	1,991	2,056	−0,065	−3,3	0,403	12,78	12,77	+0,01	+0,1
0,0916	2,218	2,238	−0,020	−0,9	0,449	14,66	14,71	−0,05	−0,3
0,0988	2,417	2,430	−0,013	−0,5	0,497	16,82	16,84	−0,02	−0,1
0,1070	2,650	2,651	−0,001	−0,0	0,543	18,89	18,98	−0,09	−0,5
0,1166	2,953	2,917	+0,036	+1,2	0,591	21,42	21,32	+0,10	+0,5
0,1482	3,733	3,817	−0,084	−2,3	0,648	24,02	24,23	−0,21	−0,9
0,1787	4,696	4,728	−0,032	−0,7	0,694	26,75	26,70	+0,05	+0,2
0,2043	5,525	5,528	−0,003	−0,1	0,734	28,80	28,93	−0,13	−0,5
0,2322	6,444	6,434	+0,010	+0,2	0,778	31,22	31,46	−0,24	−0,8
0,2784	8,057	8,014	+0,043	+0,5	0,810	33,41	33,34	+0,07	+0,2
0,324	9,570	9672	−0,102	−1,1	0,859	36,26	36,35	−0,09	−0,3
0,357	10,89	10,93	−0,04	−0,4	0,936	41,26	41,28	−0,02	−0,0

Der Anfang der Curve μ oder $\varkappa$ gleich $f(H)$ enthält überhaupt kein längeres gerades Stück. Hr. Rössler's Versuche bestätigen daher die Bauer'sche Formel nicht, sondern widersprechen derselben. Hr. Rössler hatte denn auch aus seinen Messungen gefolgert, dass die von Lord Rayleigh behauptete Proportionalität von J und H nicht bestehe, während diese Proportionalität ja für die kleinsten Werthe von H bestehen müsste, wenn die von Hrn. Rössler vertheidigte Bauer'sche Formel für sein Eisen gültig gewesen wäre. Ich habe nun freilich gezeigt [1]), dass die ersten Werthe von J bei Hrn. Rössler so kleinen Galvanometerausschlägen entsprechen, dass sie nicht gegen die mit einer weit sicheren Methode von Lord Rayleigh ausgeführten Versuche entscheiden können, noch viel weniger aber dürfen sie als eine Bestätigung des Bauer'schen Gesetzes angesehen werden.

Ueberblickt man alle auf die Bauer'sche Formel sich beziehenden Messungen, so kommt man zu dem Resultate, dass nur eine auf *hartes* Eisen sich beziehende Beobachtungsreihe von Lord Rayleigh dieselbe gut verificirt. Die Zahlen, welche die Hrn. Rössler und Schmidt gefunden haben, widersprechen derselben. Die Rössler'schen Zahlen beziehen sich auf weiches Eisen, Hr. Schmidt bezeichnet das von ihm untersuchte Eisen nicht näher. Vielleicht gilt die Bauer'sche Formel nur für hartes Eisen, möglicherweise liegen aber auch

1) **Culmann**, Electr.-Techn. Zeitschr. p. 345. 1893.

Fehlerquellen vor. Man kann sich z. B. fragen, ob die untersuchten Ellipsoide in ihrer ganzen Masse homogen waren, vielleicht hatten sie sich an ihrer Oberfläche merklich schneller abgekühlt, als im Innern, waren also dort härter.

Jedenfalls bedarf die Bauer'sche Formel, bevor man sie als allgemein gültig betrachten kann, einer weiteren experimentellen Prüfung.

Winterthur, August 1895.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1895. ANNALEN № 12.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 56.

1. *Ueber absolute Temperaturbestimmung mittels Messung barometrischer Druckdifferenzen;* von *A. Toepler.*[1])

I.

Zum Zwecke der Beobachtung äusserst kleiner Druckkräfte, wie sie bei Gasen im magnetischen Felde vorkommen, habe ich i. J. 1888[2]) ein sehr einfaches und genaues Hilfsmittel angegeben, welches sich bei späteren Untersuchungen des Hrn. R. Hennig[3]) in gewisser Hinsicht bereits bewährt hat. Ich bemerkte damals, dass das zu bestimmtem Zwecke construirte Instrument, welches ich wegen seiner Aehnlichkeit mit einem allbekannten Hilfsmittel der Messkunst „Drucklibelle" genannt habe, vielfältiger Benutzung fähig sei. Weitere Erwägungen haben mich auf die versuchsweise Anwendung dieser Drucklibelle zu Temperaturbestimmungen geführt; es sind in dieser Richtung bereits Beobachtungen in meinem Laboratorium ausgeführt worden. Wenngleich Temperaturmessungen dieser Art ihrer Umständlichkeit halber nur für bestimmte Fragen von Bedeutung sein können, und wenn auch die Beobachtungen in manchen Punkten noch der Ergänzung oder Erweiterung bedürfen, so halte ich ihre Mittheilung doch nicht für unnütz; ich möchte damit in praktisch-physikalischem Interesse hauptsächlich die ausserordentliche Feinheit der in Rede stehenden Druckmessung veranschaulichen. Die Absolutbestimmungen mit Quecksilbersäulen sind meistens durch relativ

1) Von den Resultaten der vorliegenden Untersuchung habe ich bereits in der Sitzung der Naturw. Gesellschaft Isis in Dresden am 8. Nov. 1894 eine kurze Uebersicht gegeben, bin aber an der ausführlichen Mittheilung bisher durch Amtsgeschäfte verhindert worden.

2) A. Toepler, Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 16. März u. Wied. Ann. **34.** p. 790. 1888.

3) R. Hennig, Wied. Ann. **50.** p. 485. 1893.

so bedeutende Fehlerquellen beeinflusst[1]), dass Studien über die mit anderweitigen hydrostatischen Hilfsmitteln erreichte Genauigkeit gerechtfertigt erscheinen.

Es mögen in dem Schema Fig. 1 bei m_1 links und m_2 rechts zwei getrennte Räume (z. B. zwei mit Dämpfen oder Flüssigkeiten gefüllte Gefässe) gedacht sein, in welchen die Temperaturen T und t herrschen. In diesen Räumen seien mit trockener Luft gefüllte, verticale Rohre R_1 und R_2, welche ich kurz als „Druckrohre" bezeichne, aufgestellt. Oben und unten seien diese Rohre durch je einen möglichst horizontalen Capillarenzug c_1 c_2 und x_1 x_2 verbunden. In die obere Capillarenverbindung sei der dreifach durchbohrte Hahn h eingeschaltet, dessen Seitenbohrung zu einem (daneben aufgestellten) geräumigen Trockenapparate A_1 (ohne Sperrflüssigkeit) und von da zur äusseren Luft führt. Ausdrücklich ist zu bemerken, dass während der nachfolgenden Beobachtungen bei h stets freie Verbindung nach aussen bestand, sodass sich dort der Inhalt der Druckrohre mit dem äusseren Luftdrucke ungehindert ins Gleichgewicht setzen konnte. Die untere Capillarverbindung enthalte zunächst die beiden Hähne h_1 und h_2, ferner zwischen y_1 und y_2 den Druckmesser. Die genannten Hähne seien mit Querbohrungen und ausserdem mit zu ihren Enden führenden Schiefbohrungen versehen, sodass man den Capillarenzug entweder geradeaus fortsetzen, oder ihn bei h_1 von rechts oder links mit einem

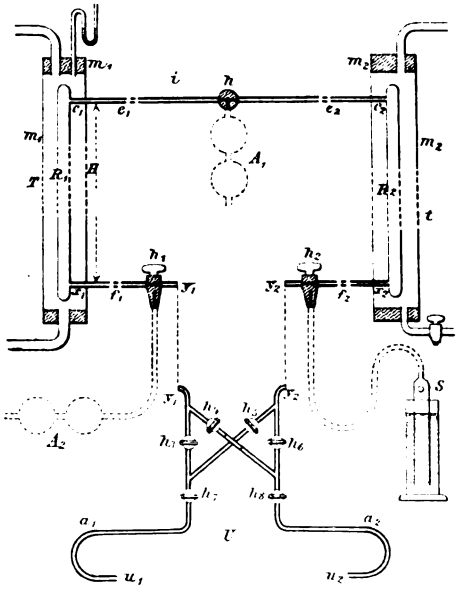


Fig. 1.

1) Vgl. die Angaben von Hrn. J. Pernet in der Zeitschr. für Instrumentenkunde, November 1886. p. 379.

seitlichen Trockenapparat A_2, bei h_2 mit einer einfachen Saugpumpe S verbinden kann. Letztere besteht aus einer mittels Gummischlauchs an das Hahnende angeschlossenen, in Quecksilber tauchenden, unten offenen Glasröhre, welche in der Nähe des oberen Endes eine Seitenöffnung besitzt. Schliesst man diese mit dem Finger, so wird beim Emporziehen der Röhre Luft aus der Capillarenverbindung angesogen. Die angesogene Luft wird bei entsprechender Hahnstellung durch Senkung der Röhre und Lüftung des Fingerverschlusses ausgestossen. —

Zwischen die Punkte y_1 und y_2 ist zunächst eine Umschaltevorrichtung U (in Fig. 1) eingesetzt und an diese schliesst sich zwischen den Rohrenden u_1 und u_2 die in Fig. 2 besonders abgebildete Drucklibelle. Es ist zu Fig. 1 zu bemerken, dass der Umschalter, sowie alle Rohrzweige von x_1 über y_1 bis u_1 und von $u_2 y_2$ bis x_2 in *ein und derselben Horizontalebene* angeordnet und dort gut befestigt sind. Das Schema Fig. 1 ist also (der Deutlichkeit halber) im oberen Theile im *Aufriss*, bei U im *Grundriss*, die Drucklibelle Fig. 2 endlich wieder im *Aufriss* gezeichnet. —

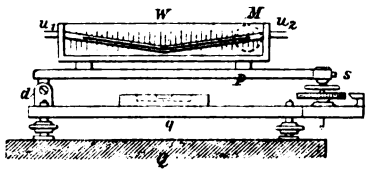


Fig. 2.

Im wesentlichen besteht nun die Drucklibelle aus einer in der Mitte schwach geknickten Röhre [1]) $u_1 u_2$ von etwa 3 bis $3^1/_2$ mm Weite. Dieselbe ist in einem Wasserbade W mit planparallelen Glaswänden dicht vor einer Millimeterscala befestigt und enthält in den abwärts geknickten Schenkeln einen mindestens 200 bis 300 mm langen, sehr leicht beweglichen Flüssigkeitsfaden, dessen eine Ende am Fadenkreuze eines stark vergrössernden, mit der Röhre fest verbundenen Mikroskope M beobachtet wird. [2]) Mikroskop und Libellenrohr nebst Bad sind auf einer Metallplatte P befestigt. Letztere kann

1) In der Zeichnung ist die Ausknickung der Röhre der Deutlichkeit wegen übertrieben gezeichnet.

2) Das Einfüllen der Libellenflüssigkeit geschieht mit einem Trichter, dessen Spitze schief zu einer Capillare ausgezogen ist. Bequemlichkeitshalber wäre vielleicht zu empfehlen, ein nach oben vorstehendes kleines Trichterrohr mit konischem Glasverschlusse an der Knickungsstelle der Libellenröhre anzubringen.

um eine vorsichtig in konischen Spitzen gelagerte Drehaxe d mittels der fein getheilten Elevationsschraube s auf einem feststehenden Gestell q gedreht werden, wobei das Mikroskop seine relative Lage zu der Libellenröhre nicht ändert. Das Wasserbad W hat den Zweck möglichst vollkommenen Temperaturausgleiches zwischen den Libellenschenkeln. In dasselbe war bei meinen Versuchen ein empfindliches Thermometer eingetaucht. [1])

Die Benutzung des Instrumentes für den vorliegenden Zweck ist leicht zu übersehen. Mögen zunächst in dem Druckrohr R_1 und R_2 identische Temperaturen herrschen und seien die Hähne so eingestellt, dass von x_1 über $h_1 y_1 h_3 h_7 u_1$ einerseits und von x_2 über $h_2 y_2 h_6 h_8 u_2$ andererseits je eine ununterbrochene Verbindung besteht, wobei h_4 und h_5 geschlosssen sind, so herrscht in den beiden symmetrischen, nur durch den Flüssigkeitsfaden getrennten horizontalen Capillarenzügen übereinstimmender Barometerdruck. Durch Mikroskopverschiebung oder Handhabung der Elevationsschraube s kann der rechte Libellenmeniscus mit dem Mikroskopfadenkreuz zur Deckung gebracht werden. Entsteht nun in R_1 und R_2 ein merklicher Temperaturunterschied, z. B. $T > t$, so wird der auf zwei Wegen von der äusseren Luft über h einerseits nach u_1, andererseits nach u_2 fortgepflanzte Barometerdruck wegen des Dichtenunterschiedes der Luft in den Druckrohren ein verschiedener sein. Die Druckdifferenz gleicht sich durch eine sichtbare Verschiebung des Flüssigkeitsfadens, in unserem Beispiele nach links, aus. Diese Verschiebung kann, wie es früher geschah, mikroskopisch gemessen und zur Berechnung der Druckdifferenz benutzt werden. In unserem Falle ist jedoch nicht diese Fadenverschiebung, sondern diejenige Neigung der Libellenröhre mittels der Messschraube s zu bestimmen,

1) Ich muss bemerken, dass bei meiner Beobachtung die Stellung der Libelle aus örtlichen Gründen eine etwas andere war. Die Längsrichtung derselben lag ungefähr in der Symmetrieebene von U, der Anschluss war dadurch ermöglicht, dass hinter der Glasscala im Bade W von rechts nach links eine horizontale Rückleitung (Glasrohr) vorhanden war, sodass das Ende u_2 (mit Bezug auf Fig. 2) dicht hinter u_1 lag. Die Verbindung bei a_1 und a_2 Fig. 1 war also in etwas anderer Weise in der Horizontalebene angeordnet. Die obigen Lagenverhältnisse sind nur der Uebersichtlichkeit halber angenommen.

welche nöthig ist, damit der rechte Meniscus wiederum mit dem Fadenkreuze coincidire, kurz: indem man den Ausschlag des Libellenfadens durch eine zu messende Neigung desselben *compensirt.* Die Winkelbewegung des Libellenrohres ist hierbei immer eine sehr kleine; sie ist dadurch ermöglicht, dass die Verbindungsbügel a_1 und a_2 in Fig. 1 durch Gummischlaucheinsätze biegsam gemacht sind. Man erkennt nun sofort, dass der Umschalter U, abgesehen von sonstigen Vortheilen, eine Verfeinerung der Beobachtung durch Umkehrung der Druckrichtung ermöglicht. Werden nämlich nach Anstellung der vorhergehenden Beobachtung nunmehr die Hähne h_3 und h_6 geschlossen, dafür aber h_4 und h_5 geöffnet, so wirkt der kleinere Druck der heisseren Luftsäule R_1 nunmehr auf die rechte Libellenseite, R_2 auf die linke. Wird daher wiederum durch Handhabung von s Compensation herbeigeführt, so misst die Differenz der Schraubenablesungen die *doppelte* barometrische Differenz an den unteren Enden der Säulen R_1 und R_2.

Die zu messende barometrische Druckdifferenz ist natürlich sehr klein; die Ausführbarkeit der Methode beruht wesentlich auf der Feinheit des Druckmessers, welche sich von vornherein nach bekannten Thatsachen beurtheilen lässt. Berechnet man z. B. die hydrostatische Druckdifferenz, die eine 2 cm lange Luftblase einer astronomischen Röhrenlibelle in Bewegung setzt, falls diese Röhre um eine halbe Winkelsecunde geneigt wird, so ergiebt sich ein Druck von weniger als 1 Zweihundertmilliontel einer Atmosphäre. Da aber so kleine Winkel von feinen Libellen sicher angezeigt und bekanntlich mit der Messschraube ausgewerthet werden, so folgt ohne weiteres die Möglichkeit, Drucke der angegebenen Kleinheit hydrostatisch zu messen. Dies wurde schon in meiner Publication von 1888 erwähnt. — Ich habe daselbst auch bemerkt, dass die Drucklibelle eine barometrische Höhenmessung nach Millimetern ermöglicht. [1])

Die Empfindlichkeit der Drucklibelle hängt von deren Knickungswinkel 2α (Fig. 3) ab. Eine kleine Gasdruckdiffe-

1) In jener Abhandlung ist auch erwähnt, dass die Anwendung geneigter Rohre zur Verfeinerung von Druckmessungen bereits mehrfach mit Erfolg versucht ist, z. B. von Riess, Recknagel, Quincke u. A.

renz Δp diesseits und jenseits des Fadens, bewirkt, wie l. c. gezeigt wurde, bei feststehender Röhre eine Verschiebung des Fadens längs der Schenkel von der Grösse

$$\Delta l = \frac{\Delta p}{\sigma\, 2 \,.\, \sin \alpha} \tag{1}$$

unter σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit verstanden. Diese Relation, welche bei der älteren Benutzungsweise der Libelle zur Bestimmung von Δp diente, zeigt, dass die Fadenverschiebung Δl um so grösser, also messbarer wird, je kleiner α. Für jene Methode ist ein möglichst kleines α vortheilhaft.

Eine nicht minder einfache Relation besteht für die *Druckberechnung bei dem Compensationsverfahren.* Sei die Libelle in der Normallage annähernd symmetrisch zur Lothrichtung eingestellt, nimmt man einstweilen genau gleiche Beschaffenheit der Libellenschenkel, also auch der beiden Menisken an, odass letztere nach Lage und Gestalt gewissermaassen Spiegelbilder zu einander sind, nimmt man ferner an, der Kreuzungspunkt der Mikroskopfäden sei auf einen Punkt p_2 des rechten Meniscusbildes eingestellt, welcher der *Stelle der grössten horizontalen Ausbauchung*, die wir kurz *Kuppe* nennen wollen, entspricht, sei endlich λ der (an der Scala bis auf Zehntel Millimeter direct ablesbare) *Horizontalabstand beider Kuppen*, so wird ein kleiner Ueberdruck Δp, z. B. von links, durch eine kleine Hebung Δh der rechten über die linke Kuppe äquilibrirt werden, wenn man $\Delta h \,.\, \sigma = \Delta p$ macht. Ist die Hebung durch Neigung des Instruments um den im Bogenmaass gemessenen Winkel $\Delta\alpha$ entstanden, dann ist die Erhebung Δh von p_2' über p_1 durch $\lambda \,.\, \Delta\alpha$ bestimmt, wobei wir *vorläufig* wegen der Kleinheit des Drehwinkels $\Delta\alpha$ von jeder Gestaltsänderung der Kuppen absehen und somit die capillaren Oberflächenspannungen in den Punkten p_1 und p_2 bez. p_2' als gleichbleibend voraussetzen wollen. Nun kann für die Elevationsschraube s unserer Drucklibelle derjenige kleine Winkel φ, welcher einer Drehung um je *ein*

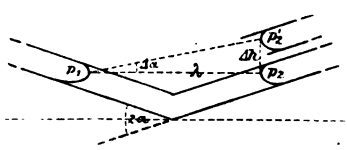


Fig. 3.

Theilungsintervall der Messschraube (Schraubentheil) entspricht, durch bekannte Methoden der Präcisionstechnik mit jeder wünschenswerthen Schärfe ermittelt werden. Seien die Lesungen an der Maassschraubentrommel mit z bezeichnet und erfordere die Neigung $\Delta\alpha$ eine Drehung um Δz Schraubentheile, dann ist die Erhebung $\Delta h = \lambda . \varphi . \Delta z$. Wird endlich mittels des Umschalters die Erhebung Δh einmal rechts, dann links hervorgerufen, so entspricht die zu jedesmaliger Compensation nöthige Schraubendrehung Δz dem Doppelten von Δh. — Daraus rechnet sich die zu beobachtende Druckdifferenz. [1])

$$(2) \qquad \Delta p = \lambda . \sigma \frac{\Delta\alpha}{2} = \lambda . \sigma . \frac{\varphi}{2} . \Delta z.$$

Die hier vorkommenden Grössen sind direct messbar. Bei den zu den nachfolgenden Beobachtungen benutzten Instrumente betrug beispielsweise die Constante $\varphi/2$ der Formel nach übereinstimmenden Ermittelungen von mir und Hennig 0,000001263, wobei die Unsicherheit kleiner ist, als eine Einheit der letzten Stelle. Die Constante blieb innerhalb der Beobachtungstemperaturen unverändert, weil die Schraube s und die Drehplatte P Fig. 2 aus Material von fast identischer Wärmeausdehnung (Neusilber und Messing) gefertigt waren. [2])

Nun sind aber in Wirklichkeit die gemachten Voraussetzungen bezüglich der Capillarkräfte an den Kuppen nicht streng erfüllt; die Formel ist demgemäss noch weiter zu discutiren.

Schon in der „Normallage" der Libelle können (etwa wegen nicht genau gleichen Rohrquerschnittes) die Kuppen ungleich sein. Die ohne Rücksicht aufs Vorzeichen mit

$$o = k . \left[\frac{1}{\varrho'} + \frac{1}{\varrho''}\right]$$ [3])

1) Für die Giltigkeit der aufgestellten Relationen ist nur nöthig, dass die Knickungsebene des Libellenrohres nahe senkrecht zur Drehaxe d, und diese in der Horizontalebene orientirt sei. In den auf die Libelle bezüglichen Formeln ist das Zeichen Δ symbolisch für Differenzwerthe (Variationen) benutzt, wobei die Zahlenwerthe selbstverständlich je nach den Einheiten grosse sein können.

2) Die Ganghöhe der benutzten Messschraube betrug etwa 0,3 mm zu je 300 Schraubentheilen, der Dreharm P ungefähr 40 cm.

3) Der additiv hinzutretende Cohäsionsdruck der ebenen Begrenzung kommt natürlich bei den Differenzwerthen nicht in Betracht.

bezeichnete ***Oberflächenspannung in den Kuppen***, woselbst ϱ' und ϱ'' die Krümmungsradien der verticalen und horizontalen Schnittcurve bedeuten, sei schon zu Anfang beiderseits ungleich, o_1 links sei z. B. grösser als o_2 rechts, dann besteht schon zu Anfang zwischen p_1 und p_2 eine kleine Niveaudifferenz δh derart, dass

$$o_1 = o_2 + \delta h \,.\, \sigma.$$

Bei der Neigung der Libelle tritt nun noch eine Aenderung der Oberflächenspannung hinzu, von welcher von vornherein gesagt werden kann, dass sie in den beiden Schenkeln ein entgegengesetztes Vorzeichen haben wird, weil die Schenkel ihre Lage im entgegengesetzten Sinne ändern; wird die Neigung gegen die Horizontale *rechts* $\alpha + \Delta\alpha$, so wird sie *links* $\alpha - \Delta\alpha$, wie es z. B. bei einem Ueberdrucke von links nach rechts der Fall ist. Ferner zeigen die Beobachtungen (vgl. Abschn. IV), dass die Krümmung an derjenigen Kuppe, deren α kleiner wird, *zunimmt* und umgekehrt, und dass diese Aenderung *sehr langsam* geschieht. Man kann also, o als Function von $(\alpha \pm \Delta\alpha)$ aufgefasst, in der Taylor'schen Entwickelung für kleine $\Delta\alpha$ Glieder mit $\Delta\alpha^2$ etc. vernachlässigen [1]) und danach die durch die Drehung an den Kuppen erzeugten Spannungen durch $o \mp (do/d\alpha) \,.\, \Delta\alpha$ ausdrücken. Das hydrostatische Gleichgewicht, welches bei der Compensation des von links nach rechts gedachten Ueberdruckes vermittels der Libellendrehung $\Delta\alpha$ entsteht, wird also durch die Gleichung

$$\Delta p - \left\{o_1 + \frac{do_1}{d\alpha} \,.\, \Delta\alpha\right\} = \lambda \,.\, \Delta\alpha \,.\, \sigma - \left\{o_2 - \frac{do_2}{d\alpha} \,.\, \Delta\alpha + \delta h \,.\, \sigma\right\}$$

dargestellt, woraus mit Rücksicht auf die vorhergehende Gleichung und unter Annahme angenähert gleicher Schenkelquerschnitte und beiderseits gleichen Flüssigkeitszustandes, sodass die beiden Differentialquotienten gleichzusetzen sind [2]), folgt, dass:

1) Bei den unten mitgetheilten Beobachtungen war $\Delta\alpha$ in Winkelmaass stets kleiner als 8 Min., wenn Fäden von mindestens 20 cm Länge benutzt wurden.

2) Diese letztere beschränkende Voraussetzung ist für die Betrachtung nicht wesentlich; sie dient nur zur Bequemlichkeit, um do_1 und do_2 zusammenzufassen in $2\,do$.

$$\Delta p = \left\{\lambda . \sigma + 2 \frac{d o}{d \alpha}\right\} \Delta \alpha$$

und da $\Delta \alpha = \Delta z . (\varphi / 2)$, endlich:

$$\Delta p = \lambda \sigma . \frac{\varphi}{2} \left\{1 + \frac{2}{\sigma \lambda} \frac{d o}{d \alpha}\right\} . \Delta z. \tag{3}$$

Es folgt hieraus also eine *Correction wegen der Oberflächenspannung*, deren Betrag um so kleiner ist, je längere Fäden benutzt werden. Für die Auswerthung dieser Correction bietet die barometrische Temperaturmessung selbst das Hilfsmittel (vgl. Abschn. IV).[1])

Im Uebrigen sind die Vorzüge der Druckbeobachtungen mit Compensation vor den Beobachtungen, welche auf der Flüssigkeitsverschiebung in feststehenden geneigten Rohren beruhen, augenfällig. Die Methode bedarf nicht der Kenntniss des Knickungswinkels, oder der Prüfung der Geradheit der Rohrschenkel. Verschiedenheiten der Querschnitte längs dieser Schenkel und damit zusammenhängende Verschiedenheiten der Capillarkräfte haben keinerlei Einfluss. Auch der Einfluss des sogenannten Nachrinnens von den benetzten Wänden ist bei der Kleinheit der vorkommenden Verschiebungen unwesentlich. Ein sehr wesentlicher Vorzug des Verfahrens ist aber noch in dem Umstande zu suchen, *dass der Einfluss der Wärmeausdehnung der Messflüssigkeit eliminirt wird.* Dies ergiebt sich sofort aus Formel (2), wenn man von der Ausdehnung der Glasröhre zunächst ganz absieht. Die cubische Ausdehnung der Flüssigkeit tritt dann nur als Fadenverlängerung auf. Sei l die längs der Schenkel gemessene Gesammtlänge des Fadens, sodass $\lambda = l . \cos \alpha$ ist, seien ferner λ_0, l_0 und σ_0 die auf 0° bezogenen Maassgrössen, k die mittlere cubische

1) Unter den vorkommenden Grössen ist streng genommen noch λ eine Function von α. Man erkennt aber sofort, dass, wenn man von der Mittelstellung der Libelle ausgeht, der Werth von λ sich bei Neigungen nach rechts und links in gleichem Sinne ändert. In der Mittelstellung hat also λ jedenfalls einen Grenzwerth, $d\lambda/d\alpha$ ist Null, ganz im Gegensatze zu $d o/d \alpha$. Die Justirung der Libelle auf die Mittelstellung geschieht mit der Elevationsschraube s in Fig. 2. Der Knickungspunkt hat bei druckfreier Communication zwischen u_1 und u_2 die Fadenlänge zu halbiren; angenäherte Justirung genügt.

Flüssigkeitsdehnung bis zur herrschenden Celsiustemperatur t, so wird stets sehr nahe

$$\lambda . \sigma = l_0 \cos\alpha [1 + k t] . \frac{\sigma_0}{1 + k t} = \lambda_0 \sigma_0 = \text{const.}$$

Der nach Formel (3) gerechnete Werth von Δp ist also von t unabhängig.[1]) Man kann bei Benutzung jener Formel auf irgend eine Beobachtungstemperatur bezogene, aber *zusammengehörige* Werthe von λ und σ einsetzen. Wenn man bei *genauerer* Betrachtung auch noch die Glasausdehnung mit dem Coefficienten γ in Rechnung zieht, so ergiebt sich leicht, dass

$$\Delta p = \frac{\varphi}{2} . \lambda . \sigma . [1 - 2\gamma . \delta t] . \Delta z,$$

worin λ und σ wieder zwei zusammengehörige Werthe des Kuppenabstandes und des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit bei irgend einer Temperatur t des Libellenbades W bedeuten und δt die bis zu einer späteren Druckmessung eingetretene Aenderung von t bezeichnet. Da es leicht ist, δt klein zu halten, so ist in der Regel von dem γ enthaltenden Gliede *abzusehen.*

Aus dem zuletzt gesagten geht nun auch hervor, dass, wenn ein und dieselbe Druckdifferenz Δp mit der Libelle bei um wenige Grade verschiedenen, aber constanten Temperaturen des Wasserbades W gemessen wird, wohl andere Ablesungen an der Messschraube zum Vorschein kommen; aber die *Differenz* der Ablesungen bei Handhabung des Umschalters bleibt merklich constant, wenn sonst fehlerfreie Anordnung besteht. Dieser vortheilhafte Umstand ist *in der Gestalt des Druckmessers begründet* und insofern von Bedeutung, als die in Frage kommenden Messflüssigkeiten sämmtlich eine bedeutende Wärmedilatation besitzen.

1) Dieser Umstand ist ein *principieller Unterschied zwischen der Compensationsbeobachtung und der Beobachtung nach Fadenverschiebungen* [Gl. (1)]. Um Δp zu rechnen, muss die gemessene Grösse Δl oder Δz mit einem Factor multiplicirt werden, welcher im ersteren Falle von der Temperatur beeinflusst ist, im zweiten nicht. Bei voller Strenge müsste an obiger Formel noch eine kleine Correction angebracht werden mit Rücksicht auf die am Schlusse des Abschnittes beigebrachte Bemerkung über den Rechnungswerth von σ. Diese Correction fällt aber wegen ihrer Kleinheit ausser Betracht.

Ferner geht aus dem Gesagten hervor, dass man bei einer zusammenhängenden Beobachtungsreihe mit ein und demselben Flüssigkeitsfaden auf die Temperatur der Libelle weniger zu achten braucht. Es genügt, sie nur gegen *zu rasche* Temperaturänderung zu schützen und sich einer passenden Mittelwerthberechnung zu bedienen. Die Formeln (2) und (3) behalten dann ihre Berechtigung.[1]) Die besprochene Unabhängigkeit der Libelle von der Temperatur entbindet aber wie man leicht einsieht, keineswegs von der Nothwendigkeit, möglichst cylindrische Libellenröhren auszuwählen.

Bei genauen Beobachtungen endlich darf die nachfolgende, wenn auch kleine Correction nicht vergessen werden. Die Capillarenzweige, welche die Hähne h_7 und h_8 über u_1 und u_2 in Fig. 1 mit der Libelle verbinden, enthalten Luft, welche mit den Dämpfen der Messflüssigkeit stets gesättigt ist, während die Capillaren jenseits h_7 und h_8 von den Dämpfen befreit werden können, wie unten folgt. Wird nun irgend eine Druckdifferenz Δp mittels Neigung der Libelle compensirt, so hebt man nicht nur eine Flüssigkeit von der Höhe $\lambda . \Delta \alpha$, sondern man führt in die Verbindung von h_7 und h_8 auch eine dem Verticalstande der Kuppen entsprechende, mit Dampf gesättigte Luftsäule ein, welche entgegengesetzt wirkt. Die hydrostatische Kraft, welche Δp ausgleicht, ist aus der Differenz beider Säulen zu berechnen, d. h. in den Formeln (2) und (3) ist *für σ die Differenz des specifischen Gewichtes der Libellenflüssigkeit und derjenigen der dampfhaltigen Luft einzusetzen,* welche Differenz in der Folge mit σ_1 bezeichnet sei. Schon dieser Umstand erweist die Nothwendigkeit des Wasserbades *W*. Dasselbe hat nämlich die Temperatur des Luftinhaltes beider Libellenschenkel auszugleichen. Ohne diese

1) Eine continuirliche Verschiebung der Einstellungspunkte an der Messschraube, wie sie infolge der Temperaturänderung des Fadens, der Verdunstung etc. eintritt, ist innerhalb eines Beobachtungssatzes daran zu erkennen, dass die aus den nacheinanderfolgenden Einstellungen abgeleiteten Differenzwerthe Δx abwechselnd grösser und kleiner ausfallen. Compensirt man in gleichen Zeitabständen, combinirt man dann bei der Differenzberechnung das Mittel aus der ersten und dritten Ablesung mit der zweiten, das Mittel aus der zweiten und vierten mit der dritten etc., so erhält man die zeitlich corrigirten Δx-Werthe. Diese Correction ist bei den Angaben der Tabellen in Abschn. III bereits berücksichtigt.

Ausgleichung können, wie ich schon l. c. erwähnt habe, merkliche Fehler entstehen.[1]) Die Verbindungsbügel a_1 und a_2 waren bei meinen Beobachtungen stets durch Wattebedeckung geschützt. —

Von entscheidender Wichtigkeit ist natürlich die Wahl der Libellenflüssigkeit. Anstatt Petroleum benutzte ich käufliches Xylol, dessen auf den leeren Raum bezogenes specifisches Gewicht zwischen 15° und 21° C. von 0,8638—0,8585 variirte.

Diese Flüssigkeit ist äusserst beweglich und sehr gut benetzend (Reibungsconstante = 0,627, Wasser = 1 gesetzt), hat sehr hohen Siedepunkt (137°) und daher bei Zimmertemperatur geringe Dampftension (1,8 cm) und wegen des hohen Moleculargewichts ($C_8H_{10} = 106$) geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Dämpfe[2]), was die Beseitigung aus den Capillaren (vgl. unten!) erleichtert. Mit Xyloldampf gesättigte Luft hat bei 17° ein specifisches Gewicht = 0,00134, woraus σ_1 zu rechnen ist. Mit grosser Annäherung folgt aus den Daten:

$$\sigma_1 = 0{,}8625 - 0{,}0009\,(t - 15)$$

für Temperaturen zwischen 15° und 21° C. Die Capillarität ist nahe so klein, wie beim Alkohol. Auch Toluol ist anstatt Xylol zu empfehlen.

II.

Nach den vorstehenden Erwägungen und Thatsachen war zu erwarten, dass die barometrische Temperaturmessung ausführbar sei. Versteht man unter T und t (wegen Vereinfachung der Formeln) *absolute Temperaturen*, dann kann der mit Einschaltung der Drucklibelle hergestellte Gleichgewichtszustand in der Ebene des unteren Capillarensystems in Fig. 1 durch folgende Gleichung dargestellt werden:

1) Gegen diese Temperaturungleichheiten ist das Instrument fast ebenso empfindlich, wie die Röhrenlibelle. Bei den unten mitgetheilten Beobachtungen war das Bad noch mit einer schützenden Papphülle überdeckt. Das Licht einer entfernten Lampe traf mit Zwischenschaltung einer mit Alaunlösung gefüllten Flasche nur den anvisirten Meniscus vor dem Mikroskope.

2) Auf die Eignung des Xylols wurde ich durch Mittheilungen des Hrn. Prof. v. Meyer hier aufmerksam gemacht; einige der angegebenen Daten sind von Hrn. Dr. J. Freyberg ermittelt.

$$(4)\quad \left\{ \left\{ H . s_0 \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{b}{76} \right\} \cdot \frac{1}{T} + \left\{ \lambda . \sigma_1 \cdot \frac{\varphi}{2} \left(1 + \frac{2}{\sigma_1 \lambda} \cdot \frac{d\sigma}{d\alpha} \right) \right\} \Delta z \right. \\ \left. = \left\{ H . s_0 \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{b}{76} \right\} \cdot \frac{1}{t} . \right.$$

In dieser Formel ist das erste Glied linker Hand nichts anderes als der Schweredruck der warmen Luftsäule R_1 [1]), das zweite die mit der Umschaltung hydrostatisch gemessene Druckdifferenz δp, während das Glied rechter Hand den Schweredruck der kalten Luftsäule R_2 darstellt. Insbesondere bedeuten hierbei:

H den Höhenabstand der beiden Capillarenzüge, zwischen den Axen von $c_1 e_1$ und $x_1 f_1$ zu messen;

s_0 das normale specifische Gewicht der Luft $= 0{,}001293$;

a den Ausdehnungscoefficienten der Luft $= 0{,}00367$;

b den reducirten Barometerstand. —

Δz, φ, λ und σ haben die schon angeführte Bedeutung. Die Druckkräfte bedeuten Gramme auf ein Quadratcentimeter, wenn H, b und λ in Centimetern angegeben sind. Aus der Gleichung ist zu ersehen, dass es, um mit dem fertigen Apparate eine absolute Temperaturbestimmung vorzunehmen, der Kenntniss nur zweier Constanten bedarf, abgesehen von weiteren Correctionen, die je nach den Versuchsbedingungen etwa nöthig werden. Schreibt man die Gleichung in der Form

$$(5)\quad \frac{B}{T} + C . \Delta z = \frac{B}{t},$$

worin B und C durch die entsprechenden Klammergrössen auf der linken Seite der Gleichung (4) definirt sind, so rechnet sich die Temperatur T, wenn neben B und C auch noch t als bekannt (z. B. Eisschmelztemperatur $= 272{,}5°$) vorausgesetzt wird, nach der Formel

$$(6)\quad T = \frac{B . t}{B - C t . \Delta z} .$$ [2])

1) Die Formel beruht auf der erlaubten Voraussetzung, dass das Luftgewicht auf der Höhenerstreckung H mit dem mittleren Drucke, nämlich b zu rechnen ist.

2) Schreibt man die der Methode zu Grunde liegende physikalische Relation in ihrer einfachsten Form

$$\frac{1}{t} - \frac{1}{T} = \frac{C}{B} \cdot \Delta z ,$$

Ausgleichung können, wie ich sch
liche Fehler entstehen.[1]) Die Verbindun
waren bei meinen Beobachtungen stets dur
geschützt. —

Von entscheidender Wichtigkeit ist nat
Libellenflüssigkeit. Anstatt Petroleum b
Xylol, dessen auf den leeren Raum be
wicht zwischen 15° und 21° C. von
Diese Flüssigkeit ist äusserst
netzend (Reibungsconstante = 0,6
sehr hohen Siedepunkt (137°) un
geringe Dampftension (1,8 cm)
gewichts (C_8H_{10} = 106) geri
Dämpfe[2]), was die Beseitig
erleichtert. Mit Xyloldar
specifisches Gewicht = 0
grosser Annäherung f

$\sigma_1 =$

für Temperaturen
ist nahe so klein
Xylol zu empf

Nach
zu erwar
führbar
der F
sch
in
f

uss si

n der sogenannt

de Fehlerquelle. D

oen *nicht* behaftet; dageg

tehen, wenn durch die line

nres eine Aenderung im Verl

wird. Solange diese die horizo

weder ein Temperaturgefälle noch

denheit des Gasinhaltes einen Einfluss

Das letztere ist besonders wichtig für das

system wegen der Xyloldämpfe. Hier kan

r Fehler der Horizontalführung mit der Libelle

bekannt werden. Es darf nämlich beim Vordringen der

dämpfe durch Diffusion in das vorher mit reiner Luft

Capillarsystem kein Ausschlag entstehen.[1])

Aus dem Gesagten folgt auch, dass man je na

ständen dem schädigenden Einflusse der Ausdehn

---

so sieht man, dass eigentlich nur *ein* Constantenwerth, nän
gefordert ist. Für die Discussion empfiehlt sich aber, C und
zu lassen.

1) Zur sicheren Ausführung dieser Probe waren bei me
rate die Axen der Höhen h_1 und h_2 horizontal gelagert, sod
spitzen Enden (nach Beseitigung von A_2 und S) durch ein
Rohr verbinden konnte. Das weitere ergiebt sich von selb

Behufs Anwendung der Formel wird man B aus den oben bezeichneten Daten berechnen. C kann dann, wenn man nicht von dem darin enthaltenen Correctionsgliede absehen will, aus dem zwischen zwei bekannten Temperaturen T und t beobachteten Δz nach Gleichung (5) *empirisch* bestimmt werden, wie noch gezeigt werden wird. Die hierdurch ermöglichte *barometrische Temperaturbestimmung* beruht, wie die lufthermometrische Methode, auf der Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes der Gaszustände. Im übrigen sind die Methoden principiell verschieden. Dies gilt auch von ihren *Fehlerquellen.* Insbesondere ist hierüber Folgendes hervorzuheben:

a) Bei der barometrischen Methode spielt die cubische Ausdehnung der Gefässwände keine Rolle; es kommt nur die lineare beim Höhenabstande H in Frage. Ohne Einfluss sind überhaupt Gestalt und Volumen der Druckrohre.

b) Beim Luftthermometer ist bekanntlich der sogenannte *schädliche Raum* die am meisten störende Fehlerquelle. Die barometrische Methode ist mit derselben *nicht* behaftet; dagegen kann ein ähnlicher Fehler entstehen, wenn durch die lineare Ausdehnung des Heissluftrohres eine Aenderung im Verlaufe der Capillaren bewirkt wird. Solange diese die horizontale Lage behalten, hat weder ein Temperaturgefälle noch eine partielle Verschiedenheit des Gasinhaltes einen Einfluss auf die Messung. Das letztere ist besonders wichtig für das untere Capillarensystem wegen der Xyloldämpfe. Hier kann ein etwaiger Fehler der Horizontalführung mit der Libelle selbst erkannt werden. Es darf nämlich beim Vordringen der Xyloldämpfe durch Diffusion in das vorher mit reiner Luft gefüllte Capillarsystem kein Ausschlag entstehen.[1])

Aus dem Gesagten folgt auch, dass man je nach Umständen dem schädigenden Einflusse der Ausdehnung des

so sieht man, dass eigentlich nur *ein* Constantenwerth, nämlich C/B, gefordert ist. Für die Discussion empfiehlt sich aber, C und B getrennt zu lassen.

1) Zur sicheren Ausführung dieser Probe waren bei meinem Apparate die Axen der Höhen h_1 und h_2 horizontal gelagert, sodass man die spitzen Enden (nach Beseitigung von A_2 und S) durch ein horizontales Rohr verbinden konnte. Das weitere ergiebt sich von selbst.

Heissluftrohres vorbeugen kann. Bei meinem Apparate geschah es in folgender Weise.

Das Glasrohr R_1 Fig. 1 (wie auch R_2) war mittels seiner Capillarenansätze $c_1 e_1$ und $x_1 f_1$ in den dünnwandigen Heizmantel m_1 aus derselben Glassorte eingeschmolzen, sodass die Enden e_1 und f_1 um 6—7 cm hervorstanden. Der Mantel war unten fixirt, das obere Ende konnte der Dehnung nachgeben. Zwischen e_1 und e_2 war der Rohrzweig $e_1 e_2$ mittels Kautschuk beweglich eingefügt. Wegen der sehr schlechten Wärmeleitung beschränkte sich das Temperaturgefälle auf die kurze Strecke $c_1 e_1$, welche bei der Dehnung von R_1 und m_1 in horizontaler Lage gehoben wurde. Eine Rolle konnte somit wesentlich nur die zwischen e_1 und e_2 vorkommende Niveaudifferenz spielen, die sich leicht in Rechnung ziehen liess, da die Verbindungsstrecke $e_1 e_2$ auf Zimmertemperatur verblieb.[1]) Sei ϑ die (absolute) Zimmertemperatur, bezeichnet H wie oben den bei T^0 gemessenen Höhenabstand $e_1 f_1$, ferner $H - \Delta H$ den Höhenabstand $e_2 f_2$ am Kaltluftrohre, so ergiebt sich sofort, dass die Druckgrösse auf der rechten Seite der Gleichung (4) in corrigirter Form

$$(7) \qquad \left(s_0 \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{b}{76}\right) \frac{H - \Delta H}{t} + \left(s_0 \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{b}{76}\right) \frac{\Delta H}{\vartheta}$$

heissen muss. Dieselbe Correction würde offenbar auch dann noch genügen, wenn der Höhenunterschied ΔH nicht allein von der sehr geringen Ausdehnung des R, sondern auch von einem schon ursprünglich vorhandenen kleinen Längenunterschiede zwischen R_1 und R_2 herstammte. Die Formel lässt auch erkennen, *dass das Experiment in einem speciellen Falle sehr vereinfacht wird.* Wählt man nämlich die constante Temperatur t so, dass sie mit ϑ während der Versuchsdauer ungefähr übereinstimmt, dann kommen die Verbindungen nicht in Betracht; die Gleichungen 4, 5 und 6 sind ohne weiteres mit dem H des wärmeren Rohres zu benutzen. Es ist also Gelegenheit zur Erzielung grosser Genauigkeit mit einfachen Mitteln geboten.

c) Selbstverständlich ist Sorge zu tragen, *dass die Dämpfe*

1) Wärmebestrahlung vom Heizrohre aus war durch die in den letzten Abschnitten erwähnten Schutzvorrichtungen beseitigt.

der Libellenflüssigkeit durch die untere Capillarenverbindung, woselbst sie keine Störung verursachen, *nicht in die Druckrohre* R_1 und R_2 *gelangen.* Dies hat aber bei der Einrichtung unseres Apparates gar keine Schwierigkeit, da man mit der Saugvorrichtung S zwischen den Compensationsbeobachtungen hin und wieder trockene Luft durch die h_1 und h_2 verbindenden Rohrzweige saugen kann. Zu diesem Zwecke wendet man die Schiefbohrung in h_1 nach y_1 und schliesst h_7 und h_8, dann kann man Luft aus dem Trockenapparat A_2 sowohl über h_3 und h_5, als auch über h_4 und h_6 nach S ziehen, um die Dämpfe zu verdrängen. Ich habe mich übrigens durch Beobachtungen überzeugt, dass die Xyloldämpfe in den benutzten, 1 mm weiten, mit Luft gefüllten Capillaren durch Diffusion nur sehr langsam vordringen, in einer halben Stunde keinesfalls mehr als 50 cm.

Unbedingtes Erforderniss ist ebenso, wie die Fernhaltung der Xyloldämpfe aus den Druckrohren, deren *Füllung mit ganz trockener Luft.* Man kann die Inhalte dieser Rohre in unserem Schema bei passender Hahnstellung von A_2 aus über $h_1 R_1 h R_2 h_2 S$ durch trockene Luft ersetzen. Bei meinem Apparate war mittels besonderen Hahnes bei i eine zweite Saugvorrichtung angesetzt, deren Capacität gerade dem Rohre R_1 entsprach. — Dieses konnte daher mit einem Zuge in der Richtung von unten nach oben neu gefüllt werden. Hierbei zeigte sich, dass, wenn man mitten in einer Reihe von Temperaturablesungen eine Neufüllung vornahm, nach der sehr kurzen Zeit von etwa 3 Minuten genau wieder die alten Temperaturwerthe für R_1 zum Vorschein kamen, was bei den Massenverhältnissen auch ganz erklärlich ist. Die geringe Masse der Luftfüllung entzieht den Rohrwänden ein so kleines Wärmequantum, dass die Restitution der Temperatur in R_1 ungemein rasch erfolgen kann. —

III.

Es kam nun darauf an, die Anwendbarkeit der barometrischen Methode durch Thatsachen zu erweisen. Dieser Nachweis ist nach zwei Richtungen zu führen. Zunächst fragt es sich, ob die Druckmessung fein genug ist, um sehr kleine Temperaturdifferenzen bei handlichen Dimensionen des

Rohrsystems sicher anzugeben. Diese Frage nach der *Einstellungssicherheit der Drucklibelle* kann auf Grund zahlreicher Beobachtungen dahin beantwortet werden, dass das Instrument in der That sehr weitgehenden Anforderungen entspricht. [1]) Einige charakteristische Beispiele genügen, um dies zu zeigen.

Die Beobachtungen wurden, um die unter Punkt b) des vorigen Abschnittes erwähnte Vereinfachung zu ermöglichen, in einem grossen Raume bei wenig veränderlicher Temperatur vorgenommen. Der Mantel m_2 in Fig. 1 war mit Wasser gefüllt, durch m_1 wurde ein ergiebiger Wasserdampfstrom geleitet. Der Wasserinhalt von m_2 war zunächst durch lange Zeit dem Wärmeaustausche mit der Umgebung überlassen worden. Beobachtet wurde nur zu Zeiten, in denen die Thermometerablesungen bei R_2 von der Zimmertemperatur sehr wenig verschieden waren. Die Länge H der Heissluftsäule R_1 betrug, kalt gemessen, 73,95 cm, bei Siedehitze daher 74,002, kurz 74 cm. Das Rohr R_2 war um wenige Millimeter kürzer, was aber nach Punkt b) im vorliegenden Falle zu einer Correction keinen Anlass gibt. —

Da es bei der gewählten Versuchsanordnung, hinreichend constanten Barometerstand vorausgesetzt, sehr bequem ist, die höhere Temperatur T auf längere Zeit constant zu erhalten, so wurde die Methode benutzt, um mittels Gleichung (5) *die Variationen von t genau zu bestimmen.* So gelang es z. B. leicht, bei sehr langsam anwachsender Zimmertemperatur einen Zeitraum herauszugreifen, in welchem die Zunahme von t als *gleichförmig* anzusehen ist. Zwölf in einem solchen Zeitraume nach je $2^1/_2$ Minuten wiederholte Beobachtungen ergaben die Tabelle I. Hierbei benutzte ich eine Röhre, deren Knickungswinkel 2α (Fig. 3) 4,16° betrug, mit einem Xylolfaden von 20,11 cm Länge. T war constant = 99,47° C., das bei R_2 befindliche Thermometer zeigte vor und nach dem Versuche die Celsiustemperaturen 17,95° und 18,25°. Unter der Annahme, dass diese kleine Temperaturdifferenz gleichförmig durchlaufen wurde, ergiebt sich die erste Columne der Tabelle. Die zweite Columne enthält die Δz-Bestimmungen. Das

1) Vorausgesetzt ist natürlich erschütterungsfreie Aufstellung der Libelle, womöglich auf einem Steinpfeiler (Q in Fig. 2).

Mittel aus ihnen, nämlich 881,21, entspricht also der mittleren Temperatur 18,1° C. Hieraus rechnet sich nach Gleichung (5) für den vorliegenden Zweck hinreichend genau $C/B = 0{,}000\,000\,853$, wobei T und t vom absoluten Nullpunkte (−272,5) zu zählen sind. Die Abstände δz der einzelnen Δz vom Mittel in Columne 3 zeigen einen ziemlich gleichmässigen Verlauf, was die oben gemachte Voraussetzung bestätigt. Nun ist für kleine δz die zugehörige Temperaturvariation δt, T als constant vorausgesetzt, aus Gleichung (5) gegeben mit

$$\delta t = -t^2 . \frac{C}{B} . \delta z , \tag{8}$$

wobei t (absolut) = 290,6 zu setzen ist. Damit rechnet sich $\delta t = -0{,}072 . \delta z$. Die so berechneten δt, zur Mitteltemperatur hinzugefügt, ergeben die Columne 4, diese endlich durch Vergleich mit Columne 1 die in Columne 5 geordneten Differenzen zwischen dem als wirklich anzusehenden und dem nach barometrischer Methode gemessenen Gange des Temperaturanstiegs.

I.

1. Temperatur-verlauf	2. Δz aus je drei Einstellungen	3. Abstände der Δz vom Mittel	4. Hieraus berechnet Temperaturen	5. Unterschied der Werthe in 1. und 4.
17,950° C.				
17,973	882,8	+ 1,6	17,985 C.	+ 0,012
17,996	882,7	+ 1,5	17,992	− 0,004
18,019	882,2	+ 1,0	18,028	+ 0,009
18,042	882,5	+ 1,3	18,006	− 0,036
18,065	881,9	+ 0,7	18,050	− 0,015
18,088	881,5	+ 0,3	18,078	− 0,010
18,111	880,9	− 0,3	18,122	+ 0,011
18,134	880,2	− 1,0	18,172	+ 0,038
18,157	880,8	− 0,4	18,129	− 0,028
18,180	880,5	− 0,7	18,150	− 0,030
18,203	879,3	− 1,9	18,237	+ 0,034
18,226	879,2	− 2,0	19,244	+ 0,018
18,250				

Nach Columne 5 betrug der grösste Fehler der einzelnen Temperaturbestimmung mittels der Libelle nur 0,038°, der entsprechende grösste Fehler der Compensationsbeobachtung 0,53 Schraubenteile. —

Mit einem längeren Hebelarme P des Libellenträgers (Fig. 2) oder mit stärkeren Mikroskopvergrösserungen (die benutzte betrug etwa 100) wäre übrigens eine noch grössere Feinheit der Einzelbestimmungen erzielt worden. Dies zeigte sich, als die Δz-Werthe durch Anwendung kürzerer Fäden vergrössert wurden. Mit Fäden von etwa 11 cm Länge[1]) ergaben sich z. B. die Beobachtungen der nachfolgenden beiden Tabellen. Tabelle II stammt von in je 2 Minuten angestellten Beobachtungen an einem durch m_2 langsam fliessenden Strome der Wasserleitung, wobei man öfters Temperaturmaxima und Minima wahrnehmen kann. Man sieht hier, wie die aus Columne I wie oben nach Gleichung (8) berechneten Temperaturwerthe (nach Celsius) in correctester Continuität über ein Minimum hinweggehen.

Tabelle III endlich erläutert einen bei der gewählten Anordnung nur selten beobachteten Fall, nämlich den, dass die Wassertemperatur t für längere Zeit bis in die Hundertstel Grade constant blieb. Hier hatte die Wasserfüllung lange stagnirt, der Mantel m_2 war absichtlich in eine *sehr umfängliche Baumwollepackung* eingehüllt worden.

II.

1. Libellenangaben Δz	2. Berechnete Temperatur
1624,3	14,356°
1625,1	14,324
1626,4	14,272
1629,5	14,148
1630,1	14,124
1630,7	14,100
1630,7	14,100
1630,6	14,104
1630,1	14,124
1629,9	14,132
1627,9	14,222
1625,3	14,316

III.

1. Libellenangaben Δz	2. Abweich. der Δz vom Mittel	3. Berechnete Temperatur	4. Fehler der Temperaturbestimmung
1599,25	− 0,31	17,612°	+ 0,012
1599,65	+ 0,09	17,596	− 0,004
1600,20	+ 0,64	17,574	− 0,026
1600,10	+ 0,54	17,578	− 0,022
1599,30	− 0,26	17,610	+ 0,010
1599,05	− 0,51	17,620	+ 0,020
1599,05	− 0,51	17,620	+ 0,020
1599,90	+ 0,34	17,586	− 0,014
1600,45			
1600,80			
etc.			

1) So kurze Fäden würden für genaue *Absolutbestimmungen* nicht ohne weiteres zu benutzen sein.

Beobachtet wurde nach je 3 Minuten mit vorsichtiger Einstellung.[1]) Das Thermometer bei R_2 zeigte constant 17,60° C., das bei R_1 99,72°. Dementsprechend ergaben sich fast genau constante Δz-Werthe in Columne 1 bis zum neunten, bei welchem unvermuthet eine plötzliche Aenderung eintrat. Diese wurde aber alsbald am Steigen des Barometerstandes sowohl als des Siedethermometers bei R_1 als eine durch plötzlichen Windwechsel verursachte meteorologische Veränderung erkannt. Bei stürmischem Wetter waren überhaupt keine ruhigen Stände des Xylolfadens zu erreichen. Die Drucklibelle ist in diesem Punkte weit empfindlicher als das Quecksilber des Luftthermometers. Die Berechnung der Temperaturwerthe (Columne 3) geschah analog derjenigen der Tabelle I.

Es liegt in der Natur der barometrischen Temperaturmessung, dass ihre Genauigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Man erkennt dies sofort aus Gleichung (8). Ein constanter Fehler δz der Libellenbeobachtung veranlasst einen mit t rasch wachsenden Temperaturfehler δt. Nach den vorausgeschickten Ermittelungen ist es leicht, die Unsicherheit, welcher die Libellenbeobachtung bei verschiedenen Temperaturen und mit Anwendung verschieden hoher Luftsäulen R_1 R_2 ausgesetzt sein würde, anzugeben. Unter Voraussetzung sehr vorsichtiger Handhabung des Druckmessers würde sich z. B. für die Drucksäulen 74 und 15 cm das Folgende ergeben.

Zu messende Temperaturen	Unsicherheit der Temperaturangabe	
	H = 74 cm	H = 15 cm
0°	0,026°	0,13°
100	0,045	0,23
1000	0,50	2,50
1730	1,23	6,15

1) Vorsichtshalber waren zwei Personen thätig. Die eine besorgte die Beseitigung der Dämpfe aus den Capillaren und die Handhabung des Umschalters; die andere vollzog die Libellenbeobachtungen, wobei sie ihre Stelle am Steinpfeiler nicht änderte, wie es auch bei der Prüfung feiner astronomischer Libellen Vorschrift ist. Dass die Handhabung der Messschraube mit aller Vorsicht z. B. unter Vermeidung des sogenannten todten Ganges geschah, ist selbstverständlich.

wenn man nach Tabelle III 0,026° als die Unsicherheit meiner Einstellungen in der Nähe von 0° C. ansieht.[1])

Die Angaben lassen erkennen, dass die Anwendung der barometrischen Methode, selbst unter Benutzung ziemlich kurzer Drucksäulen, auch für höhere Temperaturen, woselbst das Lufthermometer aus anderen Gründen ebenfalls unsicherer wird, in Betracht zu ziehen ist, wenn sonst keine Hindernisse im Wege stehen.

Von allgemeinerem Werthe sind die mitgetheilten Beobachtungen jedenfalls für die Kenntniss der überhaupt *mit der Libelle erreichbaren Feinheit der Druckmessung.* Die den grössten Temperaturfehlern der Tabellen I und III entsprechenden Variationen von Δz betragen 0,53, bez. 0,64 Schraubentheile. Rechnet man für beide Fälle die entsprechenden Druckvariationen

$$\delta p = \delta z \cdot \frac{\varphi}{2} \cdot \lambda \cdot \sigma,$$

so ergiebt sich im Mittel eine relative Genauigkeit von etwa *einem Hundertmilliontel* einer Atmosphäre, was nach früheren Erörterungen keineswegs befremden kann. Bei den Versuchen waren die Libellenausschläge klein und erfolgten ziemlich langsam, sodass man dem vom Fadenkreuz fortwandernden Meniscus durch rasche Schraubendrehung einigermaassen nacheilen konnte. Langdauerndes Nachrinnen der Flüssigkeit von den Rohrwänden war daher ausgeschlossen, es konnte in kurzen Zeitabständen beobachtet werden. Bei grossen Ausschlägen ist dies natürlich nicht zulässig.

IV.

Die vorher mitgetheilten, auf sehr kleine Gebiete beschränkten Relativbeobachtungen sind für die Genauigkeit von *Absolutbestimmungen* nicht maassgebend. Um solche auszuführen, wird man unter Voraussetzung gleich hoher Drucksäulen am zweckmässigsten so verfahren, dass man zunächst mittels der auf die Form

$$\frac{1}{t} - \frac{1}{T} = \left(\frac{C}{B}\right) \cdot \Delta z \tag{9}$$

1) Diese Unsicherheit der Temperaturbestimmung bezieht sich natürlich nur auf die Abwesenheit aller anderen Fehlerquellen.

gebrachten Grundgleichung die Constant C/B durch eine vorhergehende genaue Δz-Messung zwischen bekannten Temperaturen t und T ermittelten. Mit diesem empirischen Constantenwerthe des ganzen Apparates sind dann Bestimmungen unbekannter t- oder T-Werthe ermöglicht, Das Verfahren ist etwa analog der Temperaturmessung mit dem Lufthermometer nach vorausgegangener sogenannter Fixpunktsbestimmung. Um zu sicheren Zahlen zu gelangen, ist nach der im Abschnitte V empfohlenen Berechnungsweise vorzugehen. Mit dem dort gegebenen Beispiele könnte unsere Mittheilung vorläufig abschliessen.

Zur Beurtheilung der Drucklibelle möchte ich jedoch an dieser Stelle noch eine Erörterung über den im ersten Abschnitte (Gleichung (3)) besprochenen Einfluss der Oberflächenspannung, welcher zu dem Correctionsfactor

$$\left(1 + \frac{2}{\lambda . \sigma} \cdot \frac{d\,o}{d\,\alpha}\right)$$

geführt hat, einschalten. Die Grösse dieses Einflusses steht in Frage. Ist das zweite Glied in der Klammer thatsächlich in dem zu untersuchenden Druck- (oder Temperatur-)Bereich klein gegen die Einheit, so sind die früher gemachten Voraussetzungen erfüllt; es kommt dann wenig darauf an, ob $do/d\alpha$ in jenem Bereiche constant ist oder nicht. Mit dem Nachweise der Kleinheit von $1/\lambda\sigma . do/d\alpha$ ist die Beobachtungsweise des letzten Abschnittes gerechtfertigt.

Orientirende Anhaltspunkte liefert schon eine genauere Beobachtung der Menisken des Xylolfadens, wenn sie in folgender Weise angestellt wird. Besitzt eine Flüssigkeit sehr nahe das Brechungsvermögen des umschliessenden Glasrohres, wie es bei Xylol thatsächlich der Fall ist, so kann man die Kuppengestalt sehr leicht studiren, indem man die die Kuppe enthaltende Röhre in einen mit *derselben Flüssigkeit gefüllten* Glastrog taucht. Man sieht dann das Kuppenbild fast ohne dioptrische Verzerrung, während die Glaswand fast unsichtbar wird.[1]) Wählt man eine recht dünnwandige Röhre, dann

1) Sind n_2 und n_1 die absoluten Brechungsindices von Glas und Xylol, so erscheint der Durchmesser des Flüssigkeitsfadens bekanntlich im Verhältniss n_2/n_1 (hier nur $=1{,}01$) vergrössert. Die mittleren Theile

haben auch die unvermeidlichen Ungleichförmigkeiten der Glasflächen wenig Einfluss.

Eine ausgesuchte Glasröhre, deren Weite wie bei den Libellenversuchen 3,3 mm und deren Wandstärke nur 0,35 mm betrug, wurde so geknickt, dass, wenn ihr einer Schenkel (*II* in Fig. 4) lothrecht stand, der andere (*I*) einen Winkel von etwa 6° mit der Horizontalen bildete, wie er bei den benutzten Libellen vorkommt. In Xylol getaucht und mit einem Xylolfaden versehen zeigte das Rohr ungefähr die in Fig. 4 (mittels Zeichenmikroskop) abgebildeten Verticalansichten der Menisken. Beide konnten mit der horizontal drehbaren Visirlinie eines Kathetometers bestrichen werden. Aus der Figur

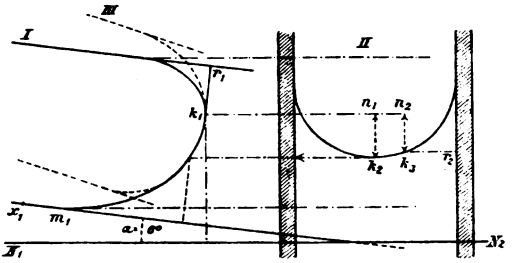


Fig. 4.

ist zu ersehen, dass die beiden Menisken in dem communicirenden Rohre ungefähr dieselbe mittlere Höhe hatten. Der Punkt k_1 der grössten horizontalen Ausbauchung in *I*, der uns nach dem oben Vorgetragenen interessirt, liegt in einem höheren Niveau $k_1 n_2$, als der tiefste Meniskenpunkt k_2 im Verticalschenkel; der Höhenabstand $k_2 n_1$ beträgt aber nur Bruchtheile eines Millimeters. Der mittlere Theil des Meniskenbildes *I* gewährt bei allen Neigungen ungefähr den Anblick einer Verdrehung der Scheitelcurve *II*; wie durch Uebereinanderlegung der Mikroskopzeichnungen (vgl. die punktirte Linie *III* an *I*) ersichtlich gemacht ist. Die Krümmung im Punkte k_1, der „Kuppe" nach unserer früheren Bezeichnung, ändert sich also *bei engen Rohren* mit der Neigung sehr wenig.

des Kuppenbildes sind also kaum merklich verändert. Nebenbei bemerkt besitzt auch ein Gemisch aus etwa 30 Gewichtstheilen Benzol auf 4 Schwefelkohlenstoff den mittleren Brechungscoefficienten des gewöhnlichen Glases, sodass kleine Stücke des letzteren in der Flüssigkeit unsichtbar werden.

An weiten Rohren kann man jedoch leicht beobachten, dass im Vertical- wie im Horizontalschnitt die Krümmung stetig zunimmt, wenn der Neigungswinkel α von 90° bis 0° abnimmt. Dies bedeutet, dass das Vorzeichen des Differentialquotienten $d\,o/d\,\alpha$ in den Formeln (3) und (4) der Wirklichkeit entspricht. Die Veränderung ist aber eine *sehr langsame*, auch wenn das Rohr *I* sich der horizontalen Lage nähert. Von 6° bis zur horizontalen Lage war nur noch ein Fortschreiten des unteren Randpunktes m_1 etwa bis x_1 bemerkbar, während die Kuppe ihren Ort im Rohre anscheinend nicht änderte. Erst bei *völlig horizontaler* Lage trat Discontinuität ein. Die Flüssigkeit verbreitete sich sehr langsam von x_1 nach links, während der Meniscus ohne weitere Formänderung (ebenfalls langsam) nach rechts wanderte.

Um die Druckverhältnisse zu beurtheilen, denken wir uns die Rohrschenkel I und II getrennt, und beide in ein weites Xylolgefäss getaucht. Da die abgebildeten Menisken Gleichgewichtsgestalten zu einander sind, so werden sie jetzt beide *von ein und demselben Horizontalniveau*, z. B. $N_1 N_2$ in jenem Gefäss *äquilibrirt* werden. Sei nun der Schenkel I beweglich, und sei mit ihm ein auf k_1 eingestelltes Mikroskop fest verbunden, so wird bei der Drehung des Rohres bis in die Senkrechtstellung II in der Art, dass das Fadenkreuz dauernd den Meniscus tangirt (wie es die Compensationsmethode verlangt) der Punkt k_3, dessen Wandabstand $k_3 r_2 = k_1 r_1$ ist, der neue Einstellungspunkt sein. Dieser liegt noch näher am Niveau $k_1 n_2$, als k_2. Die Drucksäule $k_3 n_2$ misst offenbar die Aenderung der Capillarspannung beim Uebergange des Einstellungspunktes aus der Lage k_1 in die Lage k_3, d. h. nach unserer Bezeichnungsweise die Summe

$$\int \frac{d\,o}{d\,\alpha} \cdot d\,\alpha$$

zwischen den Grenzwerthen 6° und 90° für α, d. h. im Winkelraum 84°.[1]) Nun kommt aber bei den Libellenversuchen

1) Das an Fig. 4 geschilderte Verhalten der Oberflächen zeigt übrigens, dass in der Gegend der Rohrmitte ein Meniskenpunkt gefunden werden kann, welcher bei der Rohrneigung seine Höhenlage nicht merklich ändert. Würde er als „Einstellungspunkt" gewählt, und auf ihn der

(vgl. unten) selbst mit nur 20,1 cm langem Faden höchstens eine Lagenänderung der Libelle von etwa 8 Winkelminuten zur Anwendung. Innerhalb dieser Beobachtungsgrenzen käme also von der obigen Drucksäule $k_3 n_3$, gleichförmige Veränderung vorausgesetzt, nur etwa $^1/_{700}$ im Maximum in Rechnung, die Correction würde mit Bezug auf obige Fadenlänge nur wenige Tausendstel betragen können.

Dieser ganz rohen Schätzung lässt sich eine schon angedeutete experimentelle Auswerthung des Correctionsgliedes mit Benutzung unserer baro-thermometrische Methode an die Seite stellen. Ich will der Kürze halber denjenigen Factor, mit welchem die Schraubenbeobachtung Δz (mit Compensation und Umschaltung), zu multipliciren ist, um den zu messenden Druck Δp zu ergeben, als *Reductionsfactor der Libelle* bezeichnen, und zwar möge der nach Gleichung (2) aus den Daten *direct* berechnete Werth

$$C_1 = \lambda \cdot \frac{\varphi}{2} \cdot \sigma_1 \tag{10}$$

den *uncorrigirten Reductionsfactor* darstellen. Der den Einfluss der Oberflächenspannung (nach Gl. 3) enthaltende, also *corrigirte Reductionsfactor*, der C_2 heisse, kann experimentell nach Gl. 9 aus einer Δz-Messung für bekanntes T und t bestimmt werden, da die Kenntniss von B nur zwei einfache Längenmessungen (H und b) erfordert; man findet

$$C_2 = \frac{B}{\Delta z}\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T}\right) \tag{11}$$

Die so ermittelten Werthe C_1 und C_2 stehen in der Beziehung

$$C_2 = C_1\left(1 + \frac{2}{\lambda \cdot \sigma} \cdot \frac{d\,o}{d\,\alpha}\right).$$

Man findet also das in Rede stehende additive Correctionsglied

$$\frac{2}{\lambda \cdot \sigma} \cdot \frac{d\,o}{d\,\alpha} = \frac{C_2 - C_1}{C_1}. \tag{12}$$

Mit einer Libellenröhre, deren Knickungswinkel $2\,\alpha = 11{,}5^0$ bei einer Weite von 0,33 cm betrug, lieferte ein Xylolfaden von (anfangs) ungefähr 30,1 cm Länge die nachfolgenden in

---

Horizontalabstand λ bezogen, *so würde die in Rede stehende Correction ganz fortfallen.* Die praktische Verwirklichung der Maassregel dürfte jedoch zu übermässigen Complicationen führen.

abwechselnder Reihenfolge an *einem* Tage ermittelten Zahlenwerthe [1]):

C_1	C_2
0,0000 32673	
	0,0000 32826
32674	
	32784
32776	
	32774
32720	
Mittel 0,0000 32711	0,0000 32795

Aus den Mitteln rechnet sich:

$$\frac{C_2 - C_1}{C_1} = 0{,}0026$$

Man erkennt ohne Schwierigkeit, dass die empirische Bestimmung C_2 den *schärferen* Werth lieferte; die Zahlen der zweiten Columne nehmen nämlich continuirlich ab, wie es sein muss, weil durch das gelegentliche Absaugen der Dämpfe eine wenn auch sehr langsame Verminderung des Productes $\lambda\sigma$, welches bei sonst ungeändertem Faden nach Abschn. I constant bleiben sollte, stattfindet.

Eine so nahe Uebereinstimmung von C_1 und C_2, wie sie aus den Beobachtungen hervorging, hatte ich übrigens kaum erwartet, vielmehr hatte ich vermuthet, dass ein etwas grösserer Werth von $do/d\alpha$ auftreten werde. Um mich zu orientiren, stellte ich selbst an zwei aufeinanderfolgenden Tagen mit einem noch flacheren Libellenrohre, dessen Knickwinkel 2α nur 4,16" betrug, Beobachtungen an, deren Ergebniss mit sämmtlichen für die Rechnung nöthigen Versuchsdaten folgt, wobei zu bemerken ist, dass, wie in den vorigen Abschnitten

$$H = 74{,}00$$

$$\frac{\eta}{2} = 0.000001263$$

$$s_0 = 0.001293$$

$$\frac{1}{\sigma} = 272{,}5 \quad \text{und}$$

$$B = H \cdot s_0 \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{b}{76}$$

1) Diese Zahlen, sowie diejenigen des letzten Abschnittes rühren von Beobachtungen meines Sohnes Dr. M. Toepler her.

zu setzen sind. Selbstverständlich sind unter den Angaben für σ_1, b, Δz, t und T für die jeweilige Versuchsdauer berechnete Mittelwerthe verstanden.[1])

Bezeichnet	1. Beobachtet	2. Beobachtet
b	75,19	74,5
λ	20,12	20,11
σ_1	0,8587	0,8584
Δz	889,12	881,21
t	290,60°	290,60°
T	372,24°	371,97°
	Berechnet	Berechnet
B	25,7954	25,5587
C_1	0,0000 21821	0,0000 21803
C_2	0,0000 21896	0,0000 21833

Wiederum hat von der ersten zur zweiten Beobachtung das Product $\lambda . \sigma$ wegen der Xylolverdunstung[2]) ein wenig abgenommen, dementsprechend auch die C-Werthe. Wiederum ist $C_2 > C_1$ in beiden Fällen. Nimmt man die Mittel $C = 0{,}000021812$ und $C_2 = 0{,}000021865$ aus beiden Versuchen, so rechnet sich:

$$\frac{C_2 - C_1}{C_1} = 0{,}0024.$$[3])

Die Beobachtungen zeigen also übereinstimmend, *dass der Einfluss der Variationen der Oberflächenspannung selbst bei ziemlich flacher Libellenform und bis zu Rohrweiten von 3,5 mm ein kleiner ist.* Einen noch erheblich kleineren Corrections-

1) Die t wurden nahe der (absoluten) Zimmertemperatur constant erhalten, aus schon entwickelten Gründen. Dass die mittleren t beider Versuche übereinstimmten, ist ein bedeutungsloser Zufall. Zu bemerken ist bezüglich der zweiten Beobachtung, dass die directen Libellenlesungen, welche zu den Mittelwerthen $\Delta z = 881{,}21$ führten, schon in der Tab. I des Abschn. III zu anderem Zwecke Verwendung gefunden haben. Der sehr kleine Ueberschuss der Dampftemperatur T über den ans b berechneten Siedepunkt erklärt sich aus einem kleinen Ueberdruck im Dampfrohr.

2) Auch bei geschlossenen Libellenhähnen transfundirt Xyloldampf, wenn auch *äusserst langsam* durch die Kautschukverbindungen.

3) Der Werth C_2 würde noch ein wenig grösser ausfallen, wenn man nach Wiebe die Thermometerangabe t auf das Luftthermometer corrigirt hätte.

werth würde die Berechnung aus den Beobachtungen des nächsten Abschnittes liefern.

Lässt man aber vorsichtshalber für flache Libellen den Quotienten 0,0025 im Mittel bei 25 cm Fadenlänge gelten, so folgt aus den Definitionen und den Beziehungen zwischen t und C in Gl. (9), dass jedenfalls im Bereiche der angewandten Knickungswinkel *Fäden von 50 cm Länge genügen, um ohne Beachtung jener Correction zwischen 0 und 100° bis auf etwa 0,1° genau zu messen.* Nach den (vielleicht noch besseren) Daten des letzten Abschnittes würden hierzu schon Fäden von 20 cm genügen.[1]) Man wird indessen, wenn man nicht zur Anwendung langer Fäden greifen will, vorläufig bei *absoluten* Messungen auf die im letzten Abschnitt behandelte Art der empirischen Constantenbestimmungen angewiesen sein.

Mehr als diese allgemeinen praktischen Anhaltspunkte kann man aus den Versuchen einstweilen nicht ableiten. Zu wünschen wäre es freilich, die Correction wenigstens für *eine* bestimmte Libellengestalt und Fadenlänge *sehr genau* zu kennen, um von ihr durch Rechnung auf andere Fadenlängen überzugehen.[2]) Die Unsicherheit der vorliegenden Versuche beruht sowohl im C_1 als im B. Die in m_1 eingeschmolzenen Capillaransätze waren leider nicht ganz gerade, H kann daher fehlerhaft sein. Auch hätte das Thermometer für die schwankenden t-Werthe im Innern von R_2 angebracht sein sollen, ganz abgesehen davon, dass genauere Constanthaltung von t erforderlich gewesen wäre. Bei der ersten Zusammenstellung des Apparates und seiner Nebenbestandtheile konnte leider für Eiskühlung nicht Vorsorge getroffen werden. — Ueberhaupt ist zu bemerken, dass die experimentelle Feststellung des fraglichen Unterschiedes zwischen C_1 und C_2 viel schwieriger ist, als die im nächsten Abschnitte behandelten Absolut-

1) Der Anwendung langer Fäden steht übrigens praktisch nichts im Wege; man gibt ja bekanntlich dem Hebelarme (P in Fig. 2) bei den sogenannten Libellenprobern bis gegen 1 m Länge.

2) Ob die vorgetragene Berücksichtigungsweise der Oberflächenspannung für sehr grosse Temperaturintervalle ausreicht oder ob sie noch durch ein Glied mit $\Delta\alpha^2$ zu ergänzen wäre, bleibt zu untersuchen. Die Libellenneigungen würden bei den oben gewählten Dimensionen *immer* klein sein, bis zu den höchsten Temperaturen nicht grösser als etwa 35 Winkelminuten für 30 cm Fadenlääge.

bestimmungen, weil bei letzteren die unsichersten Maassgrössen durch das Verfahren eliminirt sind.

Eine verfeinerte Untersuchung der in Rede stehenden Fehlerquelle wird indessen mit entsprechenden Abänderungen, insbesondere mit längeren Druckrohren keine Schwierigkeit bieten, und wenn die barometrische Methode auch nur hierzu gut wäre, so würde sie nicht ganz ohne Werth sein in Anbetracht der mannichfaltigen Anwendungen, deren ein so empfindliches Hülfmittel wie die Drucklibelle fähig ist.

Endlich wäre noch zu untersuchen, ob man durch Verringerung des Durchmessers des Xylolfadens den Einfluss der Oberflächenspannung (Meniskengestalt) nicht für alle Fälle beseitigen könnte. Ich habe nur deshalb ziemlich weite Libellenrohre benutzt, um ein möglichst rasches und sicheres Einspielen beim Fadenkreuz zu erzielen.

V.

Nach dem bisher Mitgetheilten erübrigt nur noch, an einem einfachen praktischen Beispiele *die absolute Temperaturmessung mit empirischer Constantenbestimmung* zu zeigen. Für die Ausführung bestand die Schwierigkeit, drei bis auf Hundertel Grade constante Temperaturen in Anwendung zu bringen. Von Eiskühlung musste, wie oben bemerkt, aus localen Gründen abgesehen werden. Eine gute Gelegenheit bot sich bei der Prüfung eines von O. Leuner gefertigten Thermostaten für Temperaturen zwischen 0° und 50° C., welcher etwa folgende Einrichtung hatte.

Aus einem mit automatischer Niveauregulirung versehenen Druckreservoir floss ein constanter Wasserstrom durch ein sehr weites Verticalrohr, in welchem die langsam aufsteigende Flüssigkeit durch ein centrales, von den Verbrennungsgasen einer kleinen, vor Störungen geschützten Gasflamme bestrichenes Heizrohr erwärmt wurde. Im oberen Theile der Warmwassersäule war eine sehr dünnwandige Messingrohrspirale gewissermaassen als Lufthermometergefäss angebracht. Ihr Inneres communicirte mittels einer Glascapillare mit einem Manometer, dessen aufsteigende Quecksilbersäule (nach bekanntem Constructionsprincip) bei gewisser Stellung den aus der Mündung eines abwärtssteigenden Eisenrohres austretenden

Leuchtgaszufluss zur Heizflamme verminderte, bis Gleichgewicht eintrat. Die zu erzielende Temperatur der Warmwassersäule konnte durch Verticalverschiebung der genannten Rohrmündung variirt werden.

Der in dieser Weise regulirte Warmwasserstrom wurde nun durch das in Watte gehüllte Mantelrohr m_2 (Fig. 1) geleitet [1]), und zwar schon viele Stunden lang, bevor die Beobachtung begann. Wiederum wurde R_1 mit einem Dampfstrom erhitzt, während in R_2 der vom Thermostaten aufrecht erhaltene Zustand unverändert blieb. Die Heisslufttemperatur T wurde von aussen abgelesen. Alle Apparattheile, insbesondere auch das untere Capillarensystem, waren durch Watteschirme vor gegenseitiger Bestrahlung, auch derjenigen des Beobachters geschützt.

Als Aufgabe galt die Bestimmung der Warmwassertemperatur t in R_2. Es wurde daher 17 mal nach je $2-2^1/_2$ Minuten je eine Libellenlesung Δz mit Umschaltung vorgenommen. Natürlich wurde für Füllung des Apparates mit trockener Luft gesorgt.

Schreiben wir für unseren Fall alle Versuchsdaten mit den früheren Buchstaben ohne Indexbezeichnung, so ist mittels der zu benutzenden Hauptrelation Gleichung (9)

$$K \cdot \Delta z = \frac{1}{t} - \frac{1}{T}, \text{ wo } K = \frac{C}{B},$$

$$\frac{1}{t} = K \cdot \Delta z + \frac{1}{T}$$

zu berechnen. Behufs empirischer K-Bestimmung war nun am folgenden Tage das vorsichtig verpackte Rohr m_2 mit stagnirendem, ungeheiztem Wasser von sehr constanter Temperatur t_0 gefüllt; letztere wurde durch eine verschliessbare Oeffnung in der Umhüllung abgelesen und stimmte selbstverständlich mit dem Mittel aus der weniger constanten Zimmertemperatur ungefähr überein. Seien beim zweiten Versuche alle Daten durch den Index Null gekennzeichnet, sei T_0 z. B. die Siedetemperatur in R_1, so wurden wieder mit demselben Xylolfaden 17 einzelne Δz_0-Werthe gelesen, sodass

1) Dieses Rohr war durch ein neues ersetzt worden, welches mit R_1 nahe gleiche Länge H, nämlich nahe 74 cm, besass.

$$K_0 = \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{T_0}\right)\frac{1}{\Delta z_0} = \frac{C_0}{B_0}$$

kannt war. Jetzt konnte K aus K_0 berechnet werden. Da le Veränderung am Apparate zwischen beiden Versuchen gfältig vermieden war, so kommen für beide Fälle nur noch gleichfalls ermittelten Grössen b, λ und σ, desgleichen b_0, und σ_0 in Betracht, wobei unter σ und σ_0 die nach Abnitt I schon mit Rücksicht auf die Dämpfe corrigirten -)Werthe bedeuten. Man hat also nach den Definitionen:

$$C = C_0\frac{\lambda\sigma}{\lambda_0\sigma_0} \quad \text{und} \quad B = B_0\frac{b}{b_0}\,^1),$$

o mit Rücksicht auf die vorige Gleichung:

$$K = \frac{C_0}{B_0}\frac{(\lambda\,.\,\sigma)\,b_0}{(\lambda_0\sigma_0)\,b} = \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{T_0}\right)\frac{(\lambda\sigma)\,b_0}{(\lambda_0\sigma_0)\,b}\cdot\frac{1}{\Delta z_0},$$

er endlich:

3) $$\frac{1}{t} = \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{T_0}\right)\frac{(\lambda\sigma)\,b_0}{(\lambda_0\sigma_0)\,b}\cdot\frac{\Delta z}{\Delta z_0} + \frac{1}{T}.$$

Die Versuchsweise erspart die Kenntniss von H, S_0 und φ. n Weitschweifigkeiten zu vermeiden, lasse ich sogleich die wonnenen Mittelzahlen für die einzelnen Beobachtungsdaten gen; die Temperaturen sind selbstverständlich absolut verıden.

Beobachtung mit dem Thermostaten		Beobachtung mit bekanntem Temperaturinteryall	
T	371,88°	T_0	372,11°
t	zu berechnen	t_0	290,93°
b	74,30	b	74,93
λ	20,246	λ_0	20,238
σ	0,8598	σ_0	0,8577
Δz	716,50	Δz_0	878,52

Zu bemerken ist, dass die Temperaturen schon nach iebe auf das Luftthermometer bezogen, und dass natürlich ch die Aichungsangaben der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu n benutzten Thermometern beachtet sind.

1) Hierbei ist von der linearen Glasausdehnung des Rohres R_2 absehen, was wegen des geringen Betrages hier statthaft ist. Durch die duction des C ist der Fadenverminderung durch Verdunstung Rechnung tragen. Mit C verschwindet auch die in ihm erhaltene Oberflächenınnung aus Gleichung (13).

Man sieht wiederum, dass das Product $\lambda . \sigma$ aus bekannten Gründen von der ersten zur zweiten Beobachtung ein wenig abgenommen hat. Das Ergebniss der Formel (13) ist:

$$t = 302{,}342^0 \text{ absolut}$$

oder

$$= 29{,}842^0 \text{ nach Cels.}$$

Gleichzeitig ausgeführte directe Ablesungen an dem bei R_2 befindlichen Thermometer hatten den Mittelwerth

$$t = 29{,}88^0 \text{ C.}$$

ergeben. Der Unterschied $0{,}04^0$ kann in Anbetracht der vielen Bestimmungsstücke, aus denen sich die Rechnung zusammensetzt, als sehr befriedigend gelten. Freilich ist eine solche Genauigkeit nur bei ruhigem Wetter und scharfer Beobachtung zu erreichen. Wenn man z. B. bei dem weniger vorsichtigen Versuche des vorigen Abschnittes die Temperatur t der einen Beobachtung als die unbekannte ansieht und in gleicher Weise wie hier die andere Beobachtung zur Constantenbestimmung heranzieht, so erhält man etwa das Dreifache obigen Unterschiedes. Man sieht, dass es keine Schwierigkeit hatte, mit den benutzten, zum Theil nicht sehr vollkommenen Hülfsmitteln und Vorkehrungen nach der Methode dieses Abschnittes Absolutbestimmungen bis auf $0{,}1^0$ für mässige Temperaturen auszuführen. Mit Verfeinerung der Einzelheiten wird man noch weiter kommen, wie sich ja nach Abschnitt III erwarten lässt.

Die Thatsachen bestätigen also im ganzen das früher Vorgetragene. Die barometrische Methode ist für den gewöhnlichen Gebrauch viel zu subtil. Dagegen dürfte sie eine willkommene wissenschaftliche Ergänzung des Luftthermometers sein in solchen Fällen, wo dessen Angaben unsicher werden oder überhaupt, insofern dieselben der Controle bedürfen. Ich denke hierbei z. B. an die genaue Aichung der zu pyrometrischen Zwecken bestimmten Thermoelemente. Aus der sehr sorgfältigen Untersuchung der Hrn. Holborn und Wien[1]) in der Phys.-Tech. Reichsanstalt ist zu schliessen, dass eine der bedenklichsten Fehlerquellen des Luftthermometers bei sehr hohen Temperaturen in dem Auftreten störender Verän-

1) Holborn u. Wien, Ztschr. f. Instrumentenk. 1892. Heft 8 u. 9.

derungen des Gasinhaltes besteht, welche wahrscheinlich, wie noch näher zu untersuchen ist, mit Transfusions- oder Occlusionserscheinungen zusammenhängen. Mit derartigen Fehlerquellen liefert das Luftthermometer keine volle Garantie für hohe Temperaturen. Bei der barometrischen Methode lässt sich, wie schon im Abschnitt II bemerkt wurde, der Inhalt des Heissluftraums jeden Augenblick mitten in der Beobachtungsreihe erneuern, was beim Luftthermometer ausgeschlossen ist, abgesehen davon, dass die barometrische Methode von den etwaigen *Veränderungen des Gefässvolumens* (durch Erweichung etc.) *ganz unabhängig* ist. Es käme nur darauf an, die bei hohen Temperaturen auftretenden technischen Schwierigkeiten zu überwinden. Um für kurze Luftsäulen die Empfindlichkeit zu erhöhen, liesse sich eine Anordnung treffen, auf die ich an anderer Stelle zurückzukommen gedenke.

Hier will ich nur noch bemerken, dass, wie Gleichung (4) lehrt, die Methode mit entsprechender Abänderung auch zur exacten Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten verschiedener Gase geeignet wäre. Eine derartige Ergänzung der Regnault'schen Bestimmungen würde deshalb nicht ganz ohne Werth sein, weil bei der Anwendung luftthermometerartiger Instrumente Molecularwirkungen der festen Wandflächen eine Rolle spielen, auf welche Regnault selbst beim Studium der Dämpfe aufmerksam gemacht hat. Dieser Einfluss würde bei der barometrischen Methode nicht in Frage kommen.

Der Vollständigkeit halber lasse ich schliesslich die Reductionsformel folgen, welche sich für die Temperaturmessung *unter Rücksicht auf alle wesentlichen Correctionen* ergiebt, einschliesslich des im Abschnitt II Punkt b) behandelten Einflusses nicht ganz gleicher Längen der Drucksäulen. Ich will dabei den wohl häufiger in Frage kommenden Fall voraussetzen, dass es sich um Bestimmungen einer höheren Temperatur handelt.

Wiederum seien nacheinander zwei Versuche mit demselben Faden angestellt wie vorher, der eine zum Zwecke der empirischen Constantenbestimmung, der andere zur eigentlichen Temperaturmessung. Die zu ersterem Versuche gehörigen Grössen seien wiederum durch den Nullindex kenntlich gemacht. Rationeller Weise wird man in beiden Fällen Eiskühlung an-

wenden, sodass $t = t_0$ wird. Das Quecksilberthermometer dient nur bei der Auswerthung der Correctionen. Besitze nun beim ersten Versuche die Heissluftsäule (T_0) im Vergleich zur constanten Kaltluftsäule (t_0) einen kleinen relativen Längenunterschied $= \Delta H_0 / H_0$, betrage derselbe beim zweiten Versuche $\Delta H / H_0$ und mögen auf den verbindenden Capillarenstrecken die (Zimmer-)Temperaturen ϑ_0 bez. ϑ herrschen, so stellt sich das Druckgleichgewicht in beiden Fällen in folgender Weise[1]) dar.

$$C_0 \cdot \Delta z_0 = \frac{B_0}{t_0} + \frac{B_0}{\vartheta_0} \cdot \frac{\Delta H_0}{H_0} - \frac{B_0}{T_0}\left(1 + \frac{\Delta H_0}{H_0}\right)$$

und

$$C \cdot \Delta z = \frac{B_0}{t_0} \cdot \frac{b}{b_0} + \frac{B_0}{\vartheta} \cdot \frac{b}{b_0} \cdot \frac{\Delta H}{H_0} - \frac{B_0}{T} \cdot \frac{b}{b_0}\left(1 + \frac{\Delta H}{H_0}\right).$$

Daraus folgt die in geeignete Form gebrachte Gleichung

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{1}{t_0} - \frac{\lambda \sigma \cdot b_0 \cdot \Delta z}{\lambda_0 \sigma_0 \cdot b \cdot \Delta z_0} \left[\left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{T_0}\right) + \left(\frac{1}{\vartheta_0} - \frac{1}{T_0}\right) \frac{\Delta H_0}{H_0}\right] \\ + \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T}\right) \frac{\Delta H}{H_0}. \end{aligned} \right.$$

Da das letzte Glied rechts klein ist, so kann man zunächst ohne dasselbe einen Näherungswerth für $1/T$ rechnen, der dann in jenes letzte Glied eingesetzt einen verbesserten Werth ergiebt u. s. w. Die kleinen Quotienten mit H_0 im Nenner sind im einzelnen Falle besonders festzustellen; natürlich genügen dafür Näherungswerthe.

Die Gleichung (14) hat mit (13) die schon dort entwickelten Annehmlichkeiten gemein, sie eliminirt wie jene den unbekannten Einfluss der Oberflächenspannung. Auf eine praktisch brauchbare Eigenschaft mag hier noch hingewiesen sein. Wählt man die willkürliche Vergleichstemperatur T_0 so, dass sie der zu bestimmenden Temperatur T nicht allzufern liegt, so kommen auch die Werthe Δz_0 u. Δz einander nahe. Dann ist der Factor vor der Hakenklammer des zweiten Gliedes von Eins wenig verschieden. Auch ϑ_0 und ϑ, wie die anderen

1) Angenommen ist, dass der Höhenunterschied auf der kurzen Capillarenstrecke dicht bei der Heissluftsäule, woselbst sich ein sehr starkes Temperaturgefälle ausbildet, nicht besonders in Betracht komme. Es lassen sich zu diesem Zwecke wahrscheinlich noch andere Vorkehrungen vorschlagen, als die in Abschnitt II Punkt b) angegebenen.

Temperaturen absolut zu verstehen, werden nicht sehr verschieden sein. Zerlegt man dann das zweite Glied in seine beiden Hauptsummanden, so heben sich offenbar die Correctionsglieder mit ΔH_0 und ΔH nahe auf; *die Correction wegen des Höhenunterschiedes der Drucksäulen verschwindet.* Dieser Kunstgriff wird sich gelegentlich verwerthen lassen. Es erklärt sich nun auch, weshalb die von mir für die Absolutmessung angeführten Beispiele mit wenig genauen Längenmessungen doch schon ein beachtenswerthes Resultat ergeben konnten.

2. *Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselectricität; von C. Christiansen.*

(Erste Mittheilung.)

§ 1. Die experimentelle Methode.

Ich bin in den letzten Jahren mit Untersuchungen über den Ursprung der Reibungs- und Berührungselectricität beschäftigt gewesen, und kam in meiner letzten Abhandlung[1]) zu dem Resultate, dass der Sauerstoff aller Wahrscheinlichkeit nach dabei von grösster Bedeutung sein müsste. Weitere Versuche und Ueberlegungen haben mich immer mehr in dieser Auffassung bestärkt, und ich hoffe im Folgenden den endgültigen Beweis dafür führen zu können, dass die von Volta entdeckte Berührungselectricität durch die Gegenwart des Sauerstoffs bedingt ist. Dass auch andere Gase in derselben Weise wirken können ist dadurch nicht ausgeschlossen; hier denke ich zunächst an die Bestandtheile der Atmosphäre, von denen Sauerstoff im allgemeinen allein wirksam ist. Um die Darstellung möglichst klar und übersichtlich zu machen, beschreibe ich zuerst die von mir angewandte Methode, die in der ganzen Arbeit wesentlich dieselbe geblieben ist.

Ich gebrauche immer Tropfenelectroden aus Quecksilber oder Amalgam gebildet; diese Methode ist ja namentlich von Lord Kelvin in Anwendung gebracht worden; in der Wirklichkeit ist sie viel älter, nur gebrauchte man zu demselben Zwecke Flammen oder glimmende Körper. Lord Kelvin hat zuerst nach dieser Methode die Existenz der Berührungselectricität bei Zink und Kohle gezeigt[2]); später hat seine Methode in dieser Richtung, soviel ich weiss, keine Anwendung gefunden.

A (Fig. 1) ist ein eiserner Behälter, der etwa 1 kg Quecksilber enthalten kann, er ist durch eine Belegung von Siegel-

1) C. Christiansen, Wied. Ann. **53**. p. 401. 1894.
2) Maxwell, Treatise Led. § 248.

lack vom Stativ *S* isolirt. Durch einen dicken Kautschukschlauch *B* ist er mit dem Glasrohre *C* verbunden, welches unten ausgezogen ist und eine Oeffnung von 0,15 bis 0,3 mm Durchmesser hat. Das Rohr *C* ist mittels Siegellack von dem Pfropfen isolirt, der das Glasrohr *D* oben verschliesst. In diesem Rohre sind zwei leitende Platten *E*, „die Plattenelectroden" zu jeder Seite der Ausflussöffnung angebracht, im Abstande von 2 bis 4 mm voneinander. Die Breite der Platte ist 2 bis 3 cm, die Länge etwa 10 cm. *F* ist ein eiserner Behälter, der durch eine Schellackplatte von der Unterlage isolirt ist. In *F* wird Quecksilber gegossen, in welches die Platten *E* entweder direct eintauchen oder mit demselben durch einen Platindraht verbunden sind. *J* und *H* sind zwei an das weitere Rohr *D* angeblasene Glasröhren, durch welche *D* mit einem beliebigen Gase gefüllt wird.

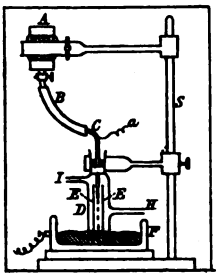


Fig. 1.

Zur Messung der Potentialunterschiede gebrauchte ich ein Quadrantelectrometer, dessen Ausschlag etwa 10 mm pro Volt betrug; die Messungen haben somit eine Genauigkeit von etwa 0,01 Volt. In das Rohr *C* wird ein Platindraht *a* eingeschmolzen und mit dem einen Pole des Electrometers verbunden, der andere Pol wurde mit dem Behälter *F* und der Erde verbunden. Der ganze Apparat stand in einem hölzernen Kasten, der innen mit einer Messingplatte bekleidet war und zur Erde abgeleitet wurde.

Wenn das Quecksilber aus dem Rohre C strömt, macht das Electrometer einen Ausschlag, der als Maass für den Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und den Plattenelectroden dient, der Werth der Ausschläge in Volt wurde durch Vergleich mit zwei in der Reichsanstalt geprüfte Latimer-Clark'sche Elemente bestimmt.

§ 2. Potentialunterschiede der Metalle in atmosphärischer Luft.

Bei diesen Versuchen war das Glasrohr *D* natürlich überflüssig, die Platinelectrode wurde von dem zu untersuchenden Metalle gebildet. Die Resultate waren wie folgt:

Magnesium. Die Platten wurden mittels Schmirgelpapiers abgerieben; der Potentialunterschied V zwischen Magnesium und Quecksilber (destillirtes) sank ziemlich schnell, wahrscheinlich wegen stattfindender Oxydation. Grösster wahrgenommener Werth von $V = 1{,}10$ Volt.

Kadmium. Platinplatten wurden galvanisch mit Kadmium bekleidet; $V = 0{,}78$ Volt.

Aluminium. Die Platten wurden mittels Schmirgelpapiers abgerieben, $V = 0{,}86$ Volt.

Zink, käufliges, mit Schmirgelpapier abgerieben, gab ziemlich variable Werthe, im Mittel $V = 0{,}74$ Volt. Dieselben Zinkplatten durch Erwärmung zu 170° C. zwei Stunden oxydirt, gaben $V = -0{,}01$ Volt. Galvanisch ausgefälltes Zink gab $V = 0{,}82$; nach Verlauf von zwei Stunden aber nur 0,75 Volt. Für amalgamirtes Zink wurde 0,74 Volt gefunden.

Blei. Bleiplatten, mit dem Messer geschabt gaben $V = 0{,}48$ Volt, amalgamirtes Blei 0,54 Volt. Platinplatten dienten als Electroden bei der Electrolyse von Bleinitrat, die mit Blei belegte Kathode gab $V = 0{,}70$, die mit Oxyd belegte Anode gab $V = -1{,}025$ Volt. Ich stellte nach Planté's Vorschrift einen Accumulator her, dessen electromotorische Kraft 2,02 Volt betrug. Also Plattenelectroden angewendet gaben die positiven Platten $V = 0{,}56$, die negativen $V = -0{,}87$ Volt.

Kupfer. Mit concentrirter Salpetersäure gereinigte Kupferplatten gaben $V = 0{,}07$ Volt, mit Schmirgelpapier abgerieben 0,06 bis $-0{,}13$; amalgamirtes Kupfer gab $V = 0{,}07$. Kupfer durch Erwärmung zu Rothgluth oxydirt $V = -0{,}65$; galvanisch ausgefälltes Kupfer: $V = 0{,}01$ Volt.

Eisen. Mit Schmirgel abgerieben wurde gefunden $V = 0{,}16$ bis 0,23. Nach Oxydation durch Erhitzen zu Rothgluth: $V = -0{,}33$.

Zinn. Verzinntes Eisenblech mit Schmirgel abgerieben gab $V = 0{,}414$; dasselbe amalgamirt: $V = 0{,}442$. Stanniol: $V = 0{,}557$.

Nickel mit Schmirgel abgerieben $V = 0{,}171$.

Silber (96 Proc.) mit Schmirgel $V = -0{,}030$; amalgamirt $V = -0{,}037$.

Platin. Nach Erwärmung zur Rothgluth und Abkühlung in Wasser wurde gefunden $V = 0{,}03$ und bei einem anderen Versuche $V = -0{,}02$. Abkühlung in der Luft gab dagegen

$V = -0{,}397$. Platten, die zur Wasserzersetzung angewandt waren, gaben die anodische $K = -0{,}483$; die kathodische $V = 0{,}089$.

Kohle. Durchgesägte Lichtkohlen gaben $V = -0{,}2$ bis $-0{,}3$; Graphitpulver in Weingeist angerührt und auf Messing gefällt gab $V = -0{,}167$, auf Platin gefällt $V = -0{,}338$.

Als ungefähre Werthe der Potentialdifferenz der untersuchten Metalle und des Quecksilbers können folgende betrachtet werden:

Tabelle I.

Mg	Al	Cd	Zn	Sn	Pb	Fe	Ni	Cu	Hg	C	
1,10	0,86	0,78	0,74	0,56	0,48	0,20	0,17	0,0	0,0	−0,3	Volt

Diese Bestimmungen haben jedoch keinen weiteren Werth, da die Metalle unrein waren; sie sind nur als ein Beweis dafür anzusehen, dass Potentialdifferenzen mittels Tropfelectroden gemessen werden können. Doch ist dabei Folgendes zu bemerken. Wenn ein Flüssigkeitsstrahl sich in Tropfen löst, fahren die kleineren Tropfen nach allen Seiten. Deshalb treffen wir überall auf den Plattenelectroden kleine Quecksilbertropfen, die gewiss nicht ohne Einfluss auf die Potentialdifferenz sein können. Nur wenn das Metall sich leicht amalgamirt, stören sie weniger. Mit Plattenelectroden von Kohle (Lichtkohle) stören diese Tropfen weniger, solche Electroden habe ich deshalb sehr vielfach verwendet.

§ 3. Potentialunterschiede der Metalle in verschiedenen Gasen.

Nachfolgende Tab. II ist ohne weiteres verständlich, nur sei bemerkt, dass die Potentialdifferenz erst nach einiger Zeit constant wurde; vielleicht ist der Gleichgewichtszustand nicht in allen Fällen erreicht worden.

Zu diesen Versuchen ist Folgendes zu bemerken:

1. Die Magnesiumplatten waren mit Schmirgelpapier abgerieben. Die kleinen Quecksilbertropfen amalgamirten die Platten, wodurch eine schwarze Schicht einer Mischung von Magnesia und Quecksilber gebildet wurde; dadurch scheint die Potentialdifferenz vermindert zu werden. Durch Reibung kann diese schwarze Schicht entfernt werden, sie bildet sich aber schnell wieder.

Tabelle II.

Potentialdifferenz in Volt zwischen Metallen und Quecksilber in verschiedenen Gasen. (20° C.)

	Atm. Luft	Wasserstoff	Atm. Luft	Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlensäure	Atm. Luft	Wasserstoff	Atm. Luft
1. Magnesium	1,17	1,02	1,33	1,15	1,17	0,97	0,61	0,76	0,46
2. Magnesium, oxydirt	0,82	0,38	0,90	0,78	0,70	0,66	0,82	0,72	0,90
3. Aluminium	0,76	0,60	0,69	0,66	0,35	0,52	0,61	0,43	0,58
4. Zink	0,82	0,74	0,83	0,85	0,45	0,57	0,80	0,63	0,85
5. Zink, oxydirt	−0,29	−0,53	−0,37	−0,48	−0,52	−0,50	−0,48	0,60	−0,43
6. Zinn	0,56	−0,08	0,28	0,28	0,24	0,26	0,28	0,25	0,30
7. Blei	0,57	0,53	0,57	0,59	0,46	0,54	0,56	0,38	0,55
8. Eisen	0,23	0,14	0,28	0,16	0,00	0,00	0,09	0,03	0,09
9. Eisen, blau angelaufen	−0,48	−0,87	−0,67	−0,87	−0,87	−0,87	−0,68	−1,17	−0,75
10. Kupfer	−0,02	−0,27	0,02	0,00	−0,08	−0,02	−0,02	−0,10	0,00
11. Kupfer, oxydirt	−0,34	−0,59	−0,35	−0,62	−0,67	−0,50	−0,38	−0,65	−0,38
12. Platin	−0,08	−0,02	−0,07		−0,21	−0,02	−0,09	−0,03	−0,06
13. Kohle	−0,30	−0,40	−0,38	−0,26	−0,30	−0,23	−0,23	−0,30	−0,23

2. Die Magnesiumplatten wurden während 30 Min. auf 300° C. in einem Trockenkasten erwärmt.

5. Zinkplatten in derselben Weise behandelt.

6. Verzinnte Eisenplatten mit Schmirgelpapier abgerieben.

7. Bleiplatten mit einem Messer geschabt.

9. und 11. Durch Erhitzen zur Rothgluth in der Gebläseflamme.

13. Platten aus electrischen Lichtkohlen.

Aus Tab. II ist ersichtlich, dass die Potentialdifferenz zum Theil von der umgebenden Atmosphäre bedingt wird. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, dass die Gase auf das Quecksilber einwirken, doch scheint dies weniger wahrscheinlich zu sein und kann keineswegs die Schwankungen erklären. Bekannt ist, dass Platin in Wasserstoff positiver, in Sauerstoff negativer wird; hiermit stimmt auch das Verhalten des Platins bei den in Tab. II mitgetheilten Versuchen. Alle übrigen Metalle verhalten sich dagegen in der Weise, dass sie negativer werden in Wasserstoff als in atmosphärischer Luft. Merkwürdigerweise wirkt Sauerstoff in ähnlicher Weise als Wasserstoff, doch viel schwächer.

§ 4. Näheres über Tropfenelectroden von reinem Quecksilber.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass Strahlenelectroden von reinem Quecksilber zur Messung von Potentialdifferenzen geeignet waren, lag es nahe zu untersuchen, wie Tropfenelectroden von Amalgamen sich bewähren würden. Da selbst sehr schwache Amalgame in den galvanischen Combinationen wie die entsprechenden Metalle wirken, war zu erwarten, dass man mittels solcher Strahlenelectroden die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe bestimmen könnte. Es zeigten sich aber dabei unerwartete Schwierigkeiten. Wenn reines Quecksilber mit Plattenelectroden von Kohle eine Spannungsdifferenz Hg | C von etwa 0,2 Volt gibt, erhalten wir für Differenz HgZn | C Differenzen, die zwischen 0,2 und 1,1 Volt liegen. Es zeigt sich, dass sowohl die Stärke des Amalgams, als die Länge und der Durchmesser des Strahles die Resultate beeinflussen.

Tabelle III.

Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Kohle mit atm. Luft.

Durchmesser D	Strahllänge L	Gewichte P	Dauer T	Potentialdiff. V
0,150 mm	10 mm	25,2 g/min	0,0056 sec	0,18 Volt
	9,5	26,0	0,0053	0,18
	8	22,7	0,0050	0,10
	8	21,6	0,0053	0,15
	5,5	21,0	0,0037	0,19
	3	21,4	0,0020	0,17
	2,5	20,0	0,0018	0,17
0,187	9	28,4	0,0071	0,19
	5,5	23,2	0,0053	0,19
	4	32,0	0,0028	0,19
0,237	21	55,0	0,0137	0,15
	16	44,0	0,0131	0,18
	9	37,4	0,0087	0,18
	5	33,8	0,0053	0,12
0,268	24	72,0	0,0153	0,16
	23	71,4	0,0148	0,15
	17	46,0	0,0170	0,16
	14	51,0	0,0126	0,20
	8	38,4	0,0096	0,20
	7	44,0	0,0073	0,16
	4	38,2	0,0048	0,18
0,297	32	100,2	0,0181	0,16
	27	98,6	0,0151	0,14
	22	82,6	0,0150	0,15
	20	79,4	0,0142	0,16
	16	59,6	0,0152	0,16
	12	59,0	0,0115	0,16
	9	58,0	0,0088	0,16
	6	42,0	0,0065	0,17
	2,5	45,0	0,0031	0,16

Unter diesen Umständen war es von Wichtigkeit zu untersuchen, ob bei Versuchen mit reinem Quecksilber die Länge und der Durchmesser des Strahles gleichgültig waren oder nicht. In Tab. III sind solche Versuche mitgetheilt. Es bezeichnet D den Durchmesser des Ausströmungsrohres in Millimetern, L die Länge der zusammenhängenden Strahlen in Millimetern, P das Gewicht des in einer Minute ausströmenden Quecksilbers in Gramm, V die Potentialdifferenz zwischen der Quecksilberelectrode und der Plattenelectrode (Kohle). Mit T bezeichne ich die Zeit, welche das Quecksilber braucht, um sich von der Ausflussöffnung des Rohres zum Ende des zusammen-

hängenden Strahles zu bewegen, ich nenne diese Zeit die Dauer des Strahles.

Es ist

$$\pi\left(\frac{D}{20}\right)^2 \frac{L}{10\,T} \cdot 13{,}596 \cdot 60 = P,$$

$$T = 0{,}64\,\frac{D^2 L}{P}$$

Es sind zwar die beobachteten Potentialdifferenzen keineswegs gleich; doch stehen ihre Verschiedenheiten in keinem Zusammenhang mit der Länge oder dem Durchmesser des Strahles. Wir sind somit berechtigt anzunehmen, dass Strahlenelectroden von reinem Quecksilber die Potentialdifferenzen richtig messen.

Es würde von Bedeutung sein, ähnliche Versuche in verschiedenen Gasen auszuführen, doch könnte dies nicht ohne Schwierigkeit geschehen, und würde keine entscheidenden Resultate geben, weil die gemessene Potentialdifferenz V immer aus zwei Summanden besteht,

$$V = \text{Plattenelectrode} \mid \text{Gas} + \text{Gas} \mid \text{Hg};$$

von dem ersten Glied wissen wir aus Tab. II, dass es sehr variabel ist.

Ich bemerke noch, dass die Dauer des Strahles für längere Strahlen annäherungsweise constant ist.

§ 5. Strahlenelectroden von Zinkamalgam in atm. Luft.

Aehnliche Versuche mit Zinkamalgam gaben, wie aus Tab. IV ersichtlich, ganz andere Resultate.

Tabelle IV.

Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam und Kohle in atm. Luft.
a) 0,232 g Zink in 1000 g Quecksilber.

Durchmesser D	Länge L	Gewicht P	Dauer T	Potentialdiff. V
0,150 mm	10 mm	24,0 g	0,0060 sec	0,23 Volt
	8	19,9	0,0058	0,23
	5	18,6	0,0039	0,18
	3	17,0	0,0025	0,20
0,237	22	53,8	0,0147	0,50
	16	44,0	0,0131	0,44
	8,5	37,0	0,0083	0,42
	5	34,0	0,0053	0,24
	2	30,4	0,0024	0,20

Durchmesser *D*	Länge *L*	Gewicht *P*	Dauer *T*	Potentialdiff. *V*
0,297	33 mm	98,0 g	0,0190 sec	0,74 Volt
	25	81,2	0,0174	0,64
	17	68,2	0,0141	0,60
	10	55,4	0,0102	0,30
	7,5	55,0	0,0077	0,30
	4	50,2	0,0045	0,22
		b) 0,5 g Zink in 1000 g Quecksilber.		
0,150 mm	**6,5 mm**	**19,6 g**	**0,0048 sec**	**0,35 Volt**
	3	**17,1**	**0,0025**	**0,32**
0,187	**4**	**25,2**	**0.0036**	**0,52**
	2	**16,1**	**0,0028**	**0,20**
0,237	**14**	**42,2**	**0,0119**	**0,64**
	8	**34,3**	**0,0084**	**0,60**
	4	**31,7**	**0,0045**	**0,32**
0,268	**16**	**58**	**0,0127**	**0,77**
	8	**43**	**0,0085**	**0,58**
	3,5	**39**	**0,0041**	**0,39**
0,297	**20**	**75**	**0,0015**	**0,85**
	9	**53,5**	**0,0095**	**0,87**
	7	**51**	**0,0077**	**0,51**
	4,5	**46**	**0,0055**	**0,40**
		c) 1 g Zink in 1000 g Quecksilber.		
0,187 mm	3 mm	22,8 g	0,0029 sec	0,39 Volt
0,237	14	36,5	0,0138	0,47
	3	31,3	0,0034	0,21
0,268	15	49,8	0,0139	1,05
	3	—	—	0,39
0,297		81		1,04
	lang	58,1		0,81
		51,6		0,85
		d) 2 g Zink in 1000 g Quecksilber.		
0,150 mm	5 mm	17,1 g	0,0042 sec	0,61 Volt
	3	16,0	0,0027	0,50
0,187	9	26,2	0,0077	0,82
	4	22,8	0,0039	0,61
0,237	13	44,2	0,0106	1,04
	9,5	33,1	0,0103	1,04
	4	31,0	0,0046	1,08
0,268	6	36,7	0,0075	1,11
0,297	lang	—	—	1,08
	9	44,8	0,0114	0,86
	4	41,7	0,0054	0,65

Mit den stärksten Amalgamen ändert der Strahl, besonrs in dem weitesten Rohre, ganz sein Aussehen, er wird ır lang und wie zugespitzt, es scheint fast, dass er sich ɔht mehr in Tropfen auflösen kann. In diesem Falle wern die Resultate ziemlich unsicher; beim Beginn des Verches wächst die Spannungsdifferenz, plötzlich aber sinkt der ısschlag auf Null herab, weil der jetzt zusammenhängende rahl die Leitung zwischen dem oberen und unteren Queckberbehälter vermittelt. In diesen Fällen ist der Strahl in r vorhergehenden Tabelle als „lang" bezeichnet. Wir wern noch später auf diese Eigenthümlichkeit stossen.

Aus Tab. V geht hervor, dass die Potentialdifferenz sooh mit dem Quecksilbergehalt, als mit dem Rohrdurchmesser ıd der Dauer des Strahls wächst. Die maximalen Potentialfferenzen sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle V.

g Zn ı 1000 g Hg	Diameter des Rohres in mm				
	0,150	0,187	0,237	0,268	0,297
0	0,16	0,19	0,15	0,17	0,16
0,232	0,23	—	0,50	—	0,74
0,5	0,35	0,52	0,64	0,77	0,87
1,0	—	—	—	1,05	1,04
2,0	0,61	0,82	1,08	1,11	1,08

Die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Dauer des ırahles geht aus folgender Zusammenstellung deutlich hervor:

Tabelle VI.

0,232 g Zn in 1000 g Hg		0,5 g Zn in 1000 g Hg	
Dauer	Potentialdiff.	Dauer	Potentialdiff.
0,0024	0,20	0,0025	0,32
0,0025	0,20	0,0028	0,20
0,0039	0,18	0,0036	0,52
0,0045	0,22	0,0041	0,39
0,0053	0,24	0,0045	0,32
0,0058	0,23	0,0048	0,35
0,0060	0,23	0,0055	0,40
0,0077	0,30	0,0077	0,51
0,0083	0,42	0,0084	0,60
0,0102	0,30	0,0085	0,58
0,0131	0,44	0,0095	0,87
0,0141	0,60	0,0119	0,64
0,0147	0,50	0,0127	0,77
0,0174	0,64	0,0151	0,85
0,0190	0,74		

§ 6. Die Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam und Quecksilber ist durch Anwesenheit von Sauerstoff bedingt.

Aus den angeführten Versuchen mit Zinkamalgam schliesse ich, dass eine chemische Wirkung an der Oberfläche des Strahles sich vollzieht; je länger die Dauer des Strahles ist, um so weiter schreitet sie fort, und diese Wirkung muss wahrscheinlich in einer Art von Oxydation bestehen. Findet die Ausströmung aber in einer sauerstofffreien Atmosphäre statt, so sollte demnach keine Potentialdifferenz sich zeigen. Um dies zu beweisen, wurden die Versuche abwechselnd in sauerstofffreiem Wasserstoff und in atmosphärischer Luft ausgeführt. Die Resultate sind in den Tab. VII und VIII ausgeführt. Als Plattenelectroden dienten hier Eisenplatten, die durch längeren Gebrauch etwas oxydirt waren. In jedem Versuche wird die Druckhöhe und damit die Ausströmmungsgeschwindigkeit constant gehalten; die Strahllänge kann dabei doch ziemlich variabel sein; sie lag in allen folgenden Versuchen zwischen 10 und 20 mm, ausgenommen, wenn der Strahl in Sauerstoff „lang" wurde.

Tabelle VII.

g Zn in 100 ccm Hg	Wasserstoff V_H	Atm. Luft V_L	$V_L - V_H = e$
$^1/_4$	0,09 Volt	0,36 Volt	0,27 Volt
$^1/_2$	0,08	0,51	0,43
1	0,14	0,75	0,61
2	0,06	0,90	0,84
4	0.15	1,01	0,86

Tabelle VIII.

g Zn in 100 ccm Hg	Wasserstoff V_H	Atm. Luft V_L	$V_L - V_H = e$
0,33	0,10 Volt	0,36 Volt	0,26 Volt
0,56	0,09	0,51	0,42
1,69	0,15	0,90	0,75
4,02	0,15	1,04	0,89
7,56	0,15	0,89	0,74

Die mit e bezeichnete Grösse ist gleich der Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam und reinem Quecksilber. Sie wächst mit dem Zinkgehalte; nur in dem letzten Versuche

zeigt sich eine Abweichung; wie es sich damit verhält, habe ich nicht weiter untersucht. In der Fig. 2 sind diese Versuche graphisch dargestellt; nur der letzte ist nicht mitaufgenommen.

Um sicher zu sein, dass Sauerstoff wirklich die active Substanz ist, habe ich folgende Versuche ausgeführt, bei denen das Ausströmen von reinem Quecksilber oder Zinkamalgam abwechselnd in atmosphärischer Luft, Wasserstoff und Kohlensäure stattfand.

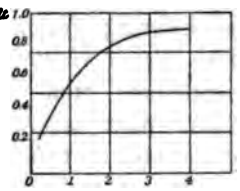


Fig. 2.

Die Ausflussöffnung hatte einen Durchmesser von 0,237 mm; die Plattenelectrode waren, wie überall im Folgenden, aus Kohle gebildet.

Tabelle IX.

g Zn in 1000 g Hg	Atm. Luft	Wasserstoff	Sauerstoff
0	0,19	0,15	0,16
1	1,01	0,21	1,01*
0	0,32	0,14	0,21
0	0,18	0,18	0,28
1/2	0,61	0,12	0,94*
0	0,28	0,14	0,37
0	0,19	0,12	0,31
1/4	0,47	0,15	1,01*
0	0,19	0,15	0,31
0	0,19	0,17	0,21
1/8	0,30	0,16	0,32
0	0,19	0,14	0,37
0	0,13	0,14	0,21
1/16	0,24	0,17	0,56
0	0,17	0,12	0,28

Man sieht, dass Zinkamalgam und reines Quecksilber sich in einer Wasserstoffatmosphäre gleich verhalten Ich habe mich durch andere Versuche davon überzeugt, dass dasselbe in einer Stickstoffatmosphäre der Fall ist. Weiter sieht man, dass reiner Sauerstoff stärker wirkt, als atmosphärische Luft, was damit übereinstimmt, dass Sauerstoff das wirksame Agens ist. In den mit * bezeichneten Versuch wurde der Strahl sehr lang, ein Strahl von einigen Millimetern Länge war fast

nicht zu erhalten; entweder löst der Strahl sich gleich in Tropfen auf, oder er wird so lang, dass er zur Quecksilberoberfläche im unteren Behälter hinabreicht. In diesem Falle wird der Strahl gewöhnlich unruhig, indem er pendelartige Schwingungen ausführt. Wir haben oben gesehen, dass etwas ähnliches auch in atmosphärischer Luft eintreten kann. Dieses merkwürdige Verhalten des Strahles scheint darauf zu deuten, dass die Oxydation des Amalgames die Capillaritätsconstante verkleinert, und ich habe deshalb einige vergleichende Versuche über das Anfsteigen des Zinkamalgames in Röhren. die vorher mit Sauerstoff oder Wasserstoff gefüllt waren, ausgeführt; es scheint mir aus diesen Versuchen, die ich übrigens bisher nicht weiter verfolgt habe, zu folgen, dass eine Aenderung im vorhergesehenen Sinne wirklich stattfindet.

Es ist auffallend, dass die Potentialdifferenz zwischen reinem Quecksilber und Kohle in Luft und Sauerstoff grösser ist nach dem Versuche mit Zinkamalgam, als vor demselben; ich denke mir, dass dies davon herrührt, dass Tropfen von Amalgam an der Kohle hängen bleiben. Man muss dann annehmen, dass das Potential dieser Tropfen kleiner wird, als das Potential des reinen Quecksilbers.

Die Potentialdifferenz Γ wächst sowohl mit der Zinkmenge m, als mit dem Sauerstoffdrucke p, es liegt nun nahe, anzunehmen, dass sie eine Function von mp ist, $\Gamma = f(mp)$. Um diese Annahme zu prüfen, setzte ich $p = 1$ für Sauerstoff. $p = 0{,}208$ für atmosphärische Luft. Dadurch erhalten wir:

mp für Sauerstoff	mp für atm. Luft	Γ
1		1.01 Volt
0,5		1,01
0,25		1,01
	0,208	1,01
0,125		0,82
	0,104	0,61
	0,052	0,56
	0,026	0.30
	0,013	0.24

Fig. 3 gibt diese Tabelle wieder; es scheint, dass die gemachte Annahme nicht ganz unbegründet ist.

§. 7. **Versuche mit Cadmium-, Blei- und Zinnamalgam.**

Die Amalgame der genannten Metalle wurden in derselben Weise, wie Zinkamalgam, untersucht, ich brauche daher nur das Resultat tabellarisch wiederzugeben. In den folgenden Versuchen war der Durchmesser der Ausflussöffnung

$$D = 0{,}237 \text{ mm};$$

die Länge des Strahles gewöhnlich zwischen 10 und 20 mm, nur in den mit * bezeichneten Fällen hatte er den oben angegebenen eigenthümlichen Charakter. Plattenelectroden von Kohle wurden verwendet.

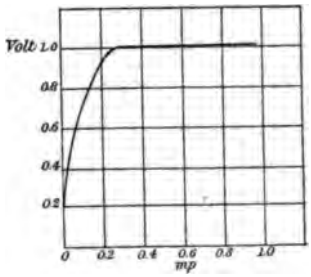


Fig. 3.

Tabelle X.

Cadmiumamalgam.

g Cd in 1000 g Hg	Atm. Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff	Atm. Luft
0	0,10	0,10			
2	0,26	0,87*			
0	0,10	0,19			
0	0,13	0,08	0,20	0,19	
1	0,25	1,13	0,24	0,21	
0	0,12	0,22	0,24	0,22	
0	0,10	0,19			0,16
0,47	0,21	0,77			0,19
0	0,19	0,15			0,15
0	0,17	0,21			
0,23	0,19	0,70			
0	0,17	0,25			
0		0,17			
0,12		0,62			
0		0,23			

Tabelle XI.

Bleiamalgam.

g Pb in 1000 g Hg	Atm. Luft	Wasserstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Atm. Luft
0	0,09	0,18	0,26	0,23	0,17
4	0,70	0,18	0,18	0,75*	0,64
0	0,26	0,07	0,29	0,28	0,18
0	0,18	0,18	0,19	0,20	0,18
2	0,46	0,19	0,18	0,66*	0,39
0	0,18	0,18	0,18	0,09	0,18
0	0,17	0,17		0,14	0,16
1	0,29	0,17		0,74*	0,28
0	0,18	0,17		0,09	0,14
0	0,18			0,28	0,19
1/2	0,20			0,80	0,23
0	0,11			0,23	0,11
0	0,16			0,18	0,14
1/4	0,21			0,44	0,17
0	0,09			0,12	0,12

Tabelle XII.

Zinnamalgam.

g Sn in 1000 g Hg	Atm. Luft	Wasserstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Atm. Luft
0	0,11	0,23			0,14
8	0,27	0,80			0,29
0	0,11	0,19			0,17
0	0,11	0,15		0,14	0,11
4	0,26	0,38		0,17	0,22
0	0,19	0,21		0,12	0,10
0	0,11	0,17	0,19	0,10	0,11
1,93	0,22	0,49	0,20	0,15	0,19
0	0,19	0,33	0,20	0,11	0,17
0	0,21	0,18		0,16	0,09
0,96	0,20	0,38		0,15	0,11
0	0,15	0,25		0,10	0,09

Alle drei Versuche geben dieselben Resultate wie die Versuche mit Zinkamalgam: die wichtige Rolle des Sauerstoffs bei der Entstehung der Potentialdifferenz zeigt sich überall deutlich.

§ 8. Die electrische Polarisation.

Es scheint mir, dass wir nach alledem gezwungen sind, anzunehmen, dass die Potentialdifferenz zwischen Amalgamen und reinem Quecksilber durch Sauerstoff hervorgebracht wird oder wenigstens werden kann. Es sind hier nur vier Metalle untersucht worden, dass die übrigen Metalle ähnliche Resultate ergeben werden, steht zu erwarten; doch scheint der Nachweis nicht ohne Schwierigkeit zu sein. Mit Eisen und wahrscheinlich mit den damit nahe verwandten Metallen lassen sich, nach Gouy[1]), eigentliche flüssige Amalgame nicht bilden; auch habe ich mit ihnen keine Wirkung des Sauerstoffs nachweisen können. Kupfer scheint in derselben Lage zu sein. Mit Kalium und Natrium habe ich einige Versuche gemacht; es macht aber bedeutende Schwierigkeiten genaue und übereinstimmende Resultate mit ihnen zu erhalten, wohl wegen der energischen Affinität dieser Körper.

Wir können noch einen Schritt weiter gehen, wenn wir bemerken, dass die hier behandelten Amalgame alle vom Sauerstoff oxydirt werden. Diese Wirkung nimmt eine nicht unbedeutende Zeit in Anspruch, um völlig ausgebildet zu werden, etwa 0,01 Sec. bei stärkeren Amalgamen. Eine wirkliche Oxydation indess findet wohl nicht statt; ich glaube, dass man den Vorgang eher mit der Polarisation des Platins in Sauerstoff oder Wasserstoffs vergleichen kann. Ich nenne deshalb einen in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ausströmenden Amalgamstrahl polarisirt; und zwar wird z. B. Zinkamalgam positiv polarisirt, das heisst, dass das Potential im Innern des Strahles negativ, in der angrenzenden Luft positiv ist. Vorausgesetzt ist hier, dass kein Potentialsprung an der Oberfläche des reinen Quecksilbers stattfindet.

Dass die Polarisation eine merkliche Zeit zu ihrer Ausbildung erfordert, haben wir gesehen. Von ihrem Verlauf können wir uns wenigstens angenähert eine Vorstellung in folgender Weise bilden. Bezeichnen wir mit m den Gehalt an Metall, mit p den Partialdruck des Sauerstoffs, mit E die maximale Polarisation und mit e die augenblickliche Polari-

1) Gouy, Journ. de Phys. (3) **4**. p. 320. 1895.

sation, dann können wir annehmen, dass e in der Zeit dt einen Zuwachs de erhält, die in der folgenden Weise ausgedrückt werden kann

$$de = kmp(E - e)dt$$

$$e = E(1 - e^{-kmpt}),$$

wo k ebenso wie E constant ist. Diese zwei Constanten bestimmen das electrische Verhalten einer gegebenen Oberfläche. Die Zeit ist hier von dem Augenblicke an gerechnet, in welchem das Amalgam zuerst mit Sauerstoff in Berührung gebracht wurde. Diese Formel gibt wenigstens die Grundzüge der Vorgänge bei der Polarisation der Strahlenelectroden wieder.

Kopenhagen, im August 1895.

3. *Untersuchungen über die Dielectricitätsconstanten von Mischungen und Lösungen; von Ludwig Silberstein.*

Theoretischer Theil.

Im Laufe der Vorbereitungsarbeiten zur Durchführung experimenteller Messungen von Dielectricitätsconstanten tropfbarflüssiger Substanzen mittels der neuen Nernst'schen Methode[1]) fiel mir folgendes theoretisches Problem auf:

Gegeben seien zwei dielectrische Substanzen A_1, A_2, die vollkommene Isolatoren oder wenigstens sehr schlechte Electricitätsleiter sind und die Dielectricitätsconstanten k_1 bez. k_2 besitzen. Angenommen, die beiden Substanzen A_1 und A_2 lassen sich (falls beide tropfbar-flüssig oder überhaupt flüssig sind) miteinander in jedem beliebigen Verhältniss mischen oder aber (falls z. B. A_1 fest, A_2 aber flüssig ist) ineinander auflösen, ohne irgend welche chemische Reaction, wobei eine ebenfalls (wie die Bestandtheile) gut isolirende Mischung (oder Lösung) entsteht. Man bilde eine homogene Mischung oder Lösung A von dem specifischen Volumen v (eine bekannte Grösse) aus m_1 g der Substanz A_1 und aus m_2 g der Substanz A_2, deren specifische Volumina v_1, v_2 bekannt sein mögen, und wir fragen nun nach dem Betrage der Dielectricitätsconstanten k der Mischung (oder Lösung) A.

Bei Vernachlässigung gewisser quantitativ secundärer Erscheinungen gibt uns die allgemeine Thermodynamik ein Mittel an die Hand, die eben formulirte Aufgabe zu lösen.

Zu diesem Behufe betrachten wir ein rechtwinklig parallelepipedisches, durch zwei bewegliche Metallstempel T, T' (Fig. 1) nach aussen hin abgeschlossenes und durch eine zu den Stempeln parallele „semipermeable Wand" BB in zwei Abtheilungen getrenntes Gefäss ss', ss'. Die Abtheilung V (vom Volumen V) enthält m_1 g von der reinen Substanz A_1, welche

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) **14.** p. 622–663.

auf T den Druck p (auf 1 cm² berechnet) ausübt; die Abtheilung V' (d. h. vom Volumen V', bei gegebener Lage des Stempels T') enthält eine homogene Mischung von m_1 g A_1 und m_2 g A_2, welche auf T' (auf 1 cm²) den Druck p' ausübt.

Wir laden die Flächen $s\,s$ und $s'\,s'$ der beiden Stempel und die semipermeable Wand $B\,B$ mit den wahren electrostatischen Ladungen q, q' bez. Q, namentlich so, dass die Intensität der electrischen Kraft in einem jeden Punkte des Raumes $V+V'$ einen und denselben Werth $\mathfrak{E}$ besitzt. Ist die Entfernung $s\,s'$ der beiden Stempel im Vergleich zu den linearen Dimensionen derselben sehr klein, so verlaufen die electrischen Kraftlinien in dem ganzen besagten Raume parallel $s'\,s$, $s'\,s$, und die Anzahl der, eine zu $B\,B$ parallele Flächeneinheit schneidenden, Kraftlinien ist überall in dem Raume $V+V'$ ein und dieselbe. Das thermodynamische System von überall derselben Temperatur ϑ, bestehend aus m_1 g der reinen dielectrischen Substanz A_1 und (m_1+m_2) g dielectrischer Mischung A, besitzt nun bei gegebener Lage von T, T' einen gewissen Vorrath U innerer Energie (in U wird die electrische Energie *nicht* mitbegriffen) und eine gewisse Entropie S, folglich die freie Energie:

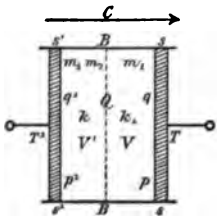


Fig. 1.

$$\mathfrak{F} = U - \vartheta S; \tag{1}$$

ferner ist das System äusseren Kräften ausgesetzt: den Drucken p, p' von rein mechanischer Natur und den electrischen ponderomotorischen Kräften, welche man auch als Anziehungskräfte zwischen den auf T, $B\,B$ und T' vertheilten Ladungen auffassen kann; dieselben wirken nämlich auch, wie p, p', mechanisch auf $V+V'$. Bei Verschiebung von T oder T' leisten sämmtliche genannte Kräfte eine gewisse positive oder negative Arbeit; geschieht nun die Verschiebung so, dass p, p' und die electrischen Kräfte dabei ungeändert bleiben, so besitzen dann sowohl die mechanischen Druckkräfte p, p' als auch die ponderomotorischen Kräfte electrischen Ursprungs die Potentiale pV bez. $p'V'$ und — sagen wir — E. Letzteres Potential ist die Summe der gegenseitigen Potentiale der auf T, T' und $B\,B$ vertheilten Ladungen, d. h. es ist:

2) $$E = \Sigma\iint \frac{1}{2}\,\frac{d\varepsilon . d\varepsilon'}{r},$$

wo $d\varepsilon$, $d\varepsilon'$ elementare Ladungen bedeuten, wovon eine auf einer der drei Flächen T, BB, T', die andere auf einer anderen der drei Flächen in einer Entfernung r von der ersteren sich befindet; die doppelten Integrale sind über sämmtliche Combinationen (zu zwei) je eines Elementes der einen und je eines einer anderen Fläche zu erstrecken; das Zeichen Σ aber bezieht sich auf die drei Flächenpaare: T und T', T und BB, T' und BB. Der Ausdruck (2) entspricht der älteren Theorie der „actio in distans". Bekanntlich lässt sich aber die obige Summe der Flächenintegrale mittels einer einfachen Ueberlegung von rein mathematischer Natur, vollständig unabhängig von etwaigen physikalischen Voraussetzungen, in das Volumenintegral:

(3) $$E = \frac{1}{8\pi}\int k\,\mathfrak{E}^2\,d\tau$$

transformiren, welches man über sämmtliche Raumelemente $d\tau$ des Systems $V+V'$ zu erstrecken hat und wobei $\mathfrak{E}$ die electrische Kraft, k die Dielectricitätsconstante in dem Elemente $d\tau$ ist. Der Gleichung (3) gemäss, welche der Faraday-Maxwell'schen Theorie der Vermittelung des Dielectricums entspricht, können wir das Potential E als die in sämmtlichen Elementen $d\tau$ des betrachteten, vom homogenen oder nicht homogenen Dielectricum erfüllten Raumes aufgespeicherte electrische Energie auffassen, und zwar so, dass ein jedes Element $d\tau$ das entsprechende Energiequantum $(1/8\pi).k\,\mathfrak{E}^2\,d\tau$ enthält. Da nun die Ausdrücke (2) und (3) identisch sind, können wir die Grösse E als das Potential der äusseren electrischen, auf das System $V+V'$ wirkenden Kräfte betrachten und demgemäss E zur Summe der rein mechanischen Potentiale $pV+p'V'$ addiren, *oder* aber wir können E als den Theil der inneren Energie des Systems $(V+V')$ selbst, welcher von rein electrischer Natur ist, betrachten und zur übrigen inneren Energie U des Systems addiren; würden wir sowohl das eine wie auch das andere thun, so würden wir eo ipso in unrichtiger Weise ein und dieselbe Grösse *zweimal* in die Rechnung eingeführt haben.

Nach diesen Vorbemerkungen bilden wir das sogenannte

isothermisch-isodynamische Potential Φ, welches nichts anderes als die Summe der freien Energie $\mathfrak{F}$ (vgl. Gleichung (1)) und des Potentials sämmtlicher auf das System von aussen her wirkenden Kräfte ist, also:

$$\Phi = \mathfrak{F} + p\,V + p'\,V' + E. \tag{4}$$

Die Membran BB möge so präparirt sein, dass sie der Substanz A_1 freien Durchgang gestattet, zu gleicher Zeit aber für die Substanz A_2 vollkommen undurchlässig ist, sodass die Masse m_2 der Substanz B_2 in der Abtheilung V' ein für allemal eingeschlossen ist, während die Substanz A_1 von V nach V' und umgekehrt durch die Membran hindurchgehen kann, sobald der Stöpsel T oder T' verschoben wird. Ist die Concentration $c = m_2/m_1$ der in der Abtheilung V' befindlichen Mischung gleich einer beliebigen Grösse, so wird sich die Substanz A_1 von V nach V' oder umgekehrt so lange bewegen, bis ein gewisser, unter den gegebenen Bedingungen des Systems vollständig eindeutig bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Wir fragen nun nach diesem Gleichgewichtszustande des betrachteten, äusseren mechanischen und electrischen Wirkungen ausgesetzten Systems $V+V'$. Die Antwort auf diese Frage wird uns namentlich eine gewisse quantitative Beziehung zwischen den den Zustand des Systems bestimmenden Grössen liefern, welche zur Lösung unserer Aufgabe führen wird.

Die hinreichende Bedingung des Gleichgewichtes ist nun

$$\delta\,\Phi = 0\,, \tag{5}$$

wo $\delta\,\Phi$ die Variation des thermodynamischen Potentials Φ infolge einer beliebigen unendlich kleinen virtuellen Veränderung des Systems bedeutet. Eine solche Veränderung ist nun z. B. die Verschiebung des Stempels T in der Richtung TT' um eine unendlich kleine Strecke, wobei das Volumen V um δV vermindert wird und die Masse δm_1 der Substanz A_1 aus der Abtheilung V in die V' hinübertritt. Zufolge dieser Verschiebung ändert sich die Concentration c und das Volumen der in V' befindlichen Mischung um δc[1]) bez. um $\delta V'$; der

1) Wir setzen voraus, dass die Masse δm_1 der Substanz A_1 in demselben Augenblicke, in welchem sie nach V' kommt, sich mit der in V' enthaltenen Mischung zusammenmischt, sodass nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit die in V' enthaltene Mischung wieder ganz homogen wird

Stöpsel T' wird sich ebenfalls verschieben. Wir wollen nun die Aenderung $\delta \Phi$, welche das Potential infolge der genannten Verschiebung des Stöpsels T erleidet, regelrecht berechnen.

Es sei $\bar{f}_1$ die freie Energie eines Gramms reiner Substanz A_1 bei der (absoluten) Temperatur ϑ und dem Drucke p; F die freie Energie der ganzen Mischung $(m_1 + m_2)$ in V, bei derselben Temperatur ϑ, dem Drucke p' und der Concentration $c = m_2/m_1$. Die freie Energie F ist eine lineare homogene Function der Massen m_1, m_2, sodass wir haben:

$$F = m_1 f_1 + m_2 f_2, \tag{6}$$

$$f_1 = \frac{\partial F}{\partial m_1}, \quad f_2 = \frac{\partial F}{\partial m_2}; \tag{7}$$

Die Functionen f_1, f_2 hängen, ausser Druck und Temperatur, nur noch von dem Verhältnisse $m_1 : m_2$, keineswegs aber von den Werthen m_1 und m_2 selbst ab. Die freie Energie $\mathfrak{F}$ des ganzen Systems ist die Summe der freien Energie der reinen Substanz A_1, die sich in der Abtheilung V befindet, und der freien Energie der in V' enthaltenen Mischung, d. h. weil in V $\bar{m}_1$ g Substanz A_1 enthalten sind:

$$\mathfrak{F} = \bar{m}_1 \bar{f}_1 + m_1 f_1 + m_2 f_2. \tag{8}$$

Infolge des Ueberganges von δm_1 g A_1 aus V in V' ändert sich der Werth der freien Energie $\mathfrak{F}$ um den Betrag:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial m_1} \delta m_1 = \frac{\partial F}{\partial m_1} \delta m_1 - \bar{f}_1 \delta m_1, \tag{9}$$

oder, nach der ersten der Gleichungen (7), um den Betrag:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial m_1} \delta m_1 = (f_1 - \bar{f}_1) \delta m_1. \tag{10}$$

Ferner ändert sich die Summe $p V + p' V'$ (vgl. Gleichung (4)) um

$$p \delta V + p' \delta V' = - p v_1 \delta m_1 + p' \delta V', \tag{11}$$

wo v_1 das specifische Volumen der Substanz A_1 bei der Temperatur ϑ und dem Drucke p ist. Bezeichnen wir die specifischen Volumina der Substanz A_2 und der Mischung von der Concentration c mit v_2 bez. mit v (wobei v_2 eine Function der Temperatur und des Druckes und v wesentlich auch noch von c abhängig ist), so wird:

$$\delta V' = \left[v + (m_1 + m_2) \frac{\partial v}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial m_1} \right] \delta m_1; \tag{12}$$

da nun

$$(13) \qquad c = m_2 : m_1; \quad \frac{\partial c}{\partial m_1} = -\frac{m_2}{m_1^2} = -\frac{c}{m_1};$$

$$(14) \qquad (m_1 + m_2)\frac{\partial c}{\partial m_1} = -c(1+c)$$

ist, so wird nach (12):

$$(15) \qquad \delta V' = \left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c}\right]\delta m_1;$$

Gleichung (11) gibt also:

$$(16) \quad p\,\delta V + p'\,\delta V' = \left\{-p\,v_1 + p'\left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c}\right]\right\}\delta m_1.$$

Um die Variation des letzten Ausdruckes E des thermodynamischen Potentials (4) auszurechnen, wollen wir nach der allgemeinen Formel (3):

$$(17) \qquad E = \frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}^2[m_1 v_1 k_1 + (m_1 + m_2) v k]$$

schreiben und berücksichtigen, dass infolge des Ueberganges der Masse δm_1 von V nach V' die Concentration c und folglich auch die Dielectricitätsconstante k der in V' enthaltenen Mischung geändert werden. Wir erhalten:

$$(18) \quad \begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial m_1}\delta m_1 = \frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}^2\Big\{&-v_1 k_1 \delta m_1 + k\frac{\partial}{\partial m_1}[(m_1+m_2)v]\delta m_1 \\ &+ (m_1+m_2)v\frac{\partial k}{\partial m_1}\delta m_1\Big\};\end{aligned}$$

da nun

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial m_1}[(m_1+m_2)v]\delta m_1 &= v\,\delta m_1 + (m_1+m_2)\frac{\partial v}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial m_1}\delta m_1 \\ &= \left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c}\right]\delta m_1\end{aligned}$$

(vgl. Gleichung (14)) ist, so wird, wegen

$$\frac{\partial k}{\partial m_1} = \frac{\partial k}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial m_1}$$

und wegen (14), aus (18):

$$(19) \quad \begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial m_1}\delta m_1 = \frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}^2\Big\{&-v_1 k_1 + k\left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c}\right] \\ &- \frac{\partial k}{\partial c}c(1+c)v\Big\}\delta m_1.\end{aligned}$$

Wir wollen jetzt die Gleichgewichtsbedingung (5) aufschreiben; die linke Seite der Gleichung (5), d. h. $\delta \Psi$, ist die Summe der Ausdrücke (10), (16), (19); setzt man dieselbe gleich Null und dividirt die so entstehende Gleichung durch δm_1, so erhält man:

$$(20)\quad 0 = \begin{cases} (f_1 - \bar{f}_1) + \left\{ p' \left[v - c(1+c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - p v_1 \right\} \\ + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \left\{ k \left[v - c(1+c) \frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{\partial k}{\partial c} \cdot c(1+c) v - k_1 v_1 \right\} . \end{cases}$$

Genügen die Grössen p, p', v, k dieser Gleichung, so befindet sich das der electrischen Wirkung der geladenen Flächen T, T' und BB unterworfene System im Gleichgewichtszustande.

Wir betrachten jetzt dasselbe osmotische System, bei derselben Temperatur, nach wirklicher Entladung sämmtlicher Flächen T, T', BB. Die Gleichung (5) liefert uns auch in diesem Falle die Gleichgewichtsbedingung des Systems, welche natürlich von der eben abgeleiteten Gleichung (20) verschieden sein wird. Der Theil E des thermodynamischen Potentials wird gleich Null sein und wird auch durch den Uebergang der Masse δm_1 von V nach V' nicht geändert. Die Veränderungen der specifischen Volumina v_1, v_2, v, welche ohne Zweifel infolge der Entladung des Systems eintreten, wollen wir in unserer Rechnung *nicht* berücksichtigen, indem wir dieselben als secundäre Grössen betrachten. Ebenso lassen wir die infolge der Entladung des Systems eintretenden Veränderungen der Drucke p und p' in unserem Calcül unberücksichtigt; der daraus fliessende Fehler ist ebenfalls von secundärer Bedeutung, da ja die wesentlichsten Theile der Druckänderungen in den Abtheilungen V, V', die Theile nämlich, welche den Maxwell'schen Zugkräften $(1/8\pi) k_1 \mathfrak{E}^2$ bez. $(1/8\pi) k \mathfrak{E}^2$ entsprechen, bereits in dem Ausdruck E zusammengefasst worden sind (vgl. p. 663). Ferner ist zu bemerken, dass damit das System nach der Entladung seine ursprüngliche Temperatur ϑ beibehält, man dem System eine gewisse (positive oder negative) Wärmemenge Q zuführen müsste; dadurch würden aber die Functionen $\bar{f}_1$, f_1 und f_2 durch den Process der Entladung andere Werthe erlangen. Die Grösse Q hängt nun offenbar wesentlich von den Differentialquotienten $\partial k_1 / \partial \vartheta$, $\partial k / \partial \vartheta$ ab;

in der ersten Annäherung können wir aber diese Differentialquotienten als sehr kleine Grössen vernachlässigen und also auch (weil Q von $\partial k_1/\partial \vartheta$, $\partial k/\partial \vartheta$ linear abhängt) Q und *eo ipso* die Aenderungen von $\bar{f}_1$, f_1 und f infolge der Entladung des Systems unberücksichtigt lassen.

Offenbar kann uns nur die *Erfahrung* den Beweis liefern, dass und in welchen speciellen Fällen die in der obigen Besprechung vernachlässigten Grössen in der That im Vergleich mit den in der Rechnung beibehaltenen Grössen verschwindend klein sind. Wir machen den Leser darauf aufmerksam, dass auf die letztere Bemerkung von uns das Accent gelegt wird.

Nach diesen warnenden Vorbemerkungen kann die Gleichgewichtsbedingung des osmotischen Systems $V+V'$, nach der Entladung, geschrieben werden:

$$(21) \qquad 0 = (f_1 - \bar{f}_1) + \left\{ p' \left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c} \right] - p\, v_1 \right\}.$$

Subtrahirt man die Gleichung (21) von (20) und dividirt man das Resultat durch $(1/8\pi)\mathfrak{E}^2$, so erhält man die Gleichung:

$$(22) \qquad k\left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{dk}{dc} \cdot c(1+c)v = k_1 v_1.$$

Indem wir uns nur mit der Abhängigkeit der Dielectricitätsconstanten k von der Concentration c der Mischung beschäftigen, d. h. indem wir Druck und Temperatur als die in den „constanten" Grössen, welche in der Function $k = \varphi(c)$ vorkommen, steckenden „Parameter" auffassen, können wir anstatt (22)

$$(23) \qquad k \cdot \left[v - c(1+c)\frac{\partial v}{\partial c} \right] - \frac{dk}{dc} \cdot c(1+c)v = v_1 k_1$$

schreiben. Ist v eine gegebene Function von c, so haben wir in (23) eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung für die Dielectricitätsconstante k der Mischung als Function der abhängigen Variabeln c; diese Differentialgleichung ist nicht homogen und die Coefficienten bei k und dk/dc sind veränderliche Grössen, nämlich Functionen von c. Sie enthält *implicite* die Lösnng unseres Problems für gut isolirende homogene Mischungen von sonst beliebiger Natur; die „Natur" der Mischung wird im besonderen durch die Gestalt der Function

$v = v(c)$ carakterisirt. — In dem vorliegenden (ersten) Theile meiner Untersuchungen betrachte ich speciell nur *einen* Fall, nämlich den, in welchem das *Gesammtvolumen einer Mischung* von m_1 g A_1 und m_2 g A_2 (genau oder mit hinreichender Annäherung) *der Summe der Volumina von* A_1, A_2, *im getrennten Zustande, gleich ist*:

$$(m_1 + m_2)\, v = m_1 v_1 + m_2 v_2. \tag{24}$$

In diesem Falle haben wir:

$$v = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \tag{25}$$

oder, indem wir $c = m_2 : m_1$ einführen:

$$v = \frac{v_1 + v_2 c}{1 + c}. \tag{26}$$

Diese Gleichung charakterisirt die „Natur" der Mischung in dem in Frage stehenden Falle. Durch Differentiation erhält man:

$$\frac{\partial v}{\partial c} = \frac{(1 + c) v_2 - (v_1 + v_2 c)}{(1 + c)^2} = \frac{v_2 - v_1}{(1 + c)^2}, \tag{27}$$

woraus

$$c(1 + c) \frac{\partial v}{\partial c} = \frac{c(v_2 - v_1)}{1 + c} \tag{28}$$

folgt. Substituirt man (26) und (28) in der allgemeinen Gleichung (23), so erhält man die specielle Differentialgleichung:

$$k \cdot \left\{ \frac{v_1 + v_2 c}{1 + c} - \frac{c(v_2 - v_1)}{1 + c} \right\} - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1,$$

oder

$$\frac{k}{1 + c} \{ v_1 (1 + c) \} - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1.$$

d. h.

$$k \cdot v_1 - \frac{dk}{dc} \cdot c(v_1 + v_2 c) = v_1 k_1. \tag{29}$$

Bezeichnet man das Verhältniss der specifischen Volumina der Bestandtheile A_2, A_1 mit

$$\sigma = \frac{v_2}{v_1}, \tag{30}$$

so geht (29) über in

$$k - \frac{dk}{dc} \cdot c(1 + c\sigma) = k_1. \tag{31}$$

Um die nicht homogene Gleichung (31) zu integriren, suchen wir zunächst (indem wir uns der Methode von **Lagrange** bedienen) die Lösung der reducirten, d. h. der homogenen Differentialgleichung

$$k - \frac{dk}{dc} c(1 + \sigma c) = 0, \tag{32}$$

wobei σ als Constante aufzufassen ist. Wir haben

$$\frac{dk}{k} = \frac{dc}{c(1+\sigma c)} = \frac{dc}{c} - \frac{\sigma\, dc}{1+\sigma c},$$

woraus folgt:

$$\log k = \log c - \int \frac{dc}{\frac{1}{\sigma} + c},$$

d. h.

$$\log k = \log c - \log\left(c + \frac{1}{\sigma}\right) + \log \alpha,$$

wobei α eine vorläufig willkürliche und constante Grösse bedeutet; das allgemeine Integral der reducirten Gleichung (32) ist also:

$$k = \alpha \frac{c}{c + \frac{1}{\sigma}} = \alpha \frac{c\sigma}{1 + c\sigma}. \tag{33}$$

Wir wollen nunmehr α als Function der unabhängigen Variabeln c auffassen und versuchen, durch (33) der ursprünglichen, nicht homogenen Differentialgleichung (31) zu genügen; wir erhalten dann:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dk}{dc} = \alpha \frac{(1+\sigma c)\sigma - \sigma c \cdot \sigma}{(1+\sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{dc} \cdot \frac{\sigma c}{1+\sigma c} \\ \qquad = \alpha \frac{\sigma}{(1+\sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{dc} \frac{\sigma c}{1+\sigma c}, \end{array} \right. \tag{34}$$

also durch Substitution von (34) und (33) in (31):

$$\alpha \frac{\sigma c}{1+\sigma c} - c(1+\sigma c)\left[\alpha \cdot \frac{\sigma}{(1+\sigma c)^2} + \frac{d\alpha}{dc} \cdot \frac{\sigma c}{1+\sigma c}\right] = k_1,$$

d. h.

$$-\frac{d\alpha}{dc} \cdot \sigma c^2 = k_1, \tag{35}$$

oder

$$d\alpha = -\frac{k_1}{\sigma} \frac{dc}{c^2},$$

woraus durch Integration

$$\alpha = \frac{k_1}{\sigma c} + \beta \tag{36}$$

folgt, wo β eine vorläufig unbekannte und willkürliche Constante ist, die aber im Folgenden aus den physikalischen Bedingungen des Problems herausgerechnet werden wird. Substituirt man (36) in (33), so erhält man das allgemeine Integral der ursprünglichen nicht homogenen Differentialgleichung (31):

$$k = \left(\frac{k_1}{\sigma c} + \beta\right)\frac{\sigma c}{1+\sigma c}. \tag{37}$$

Diese Gleichung drückt die quantitative Abhängigkeit der Dielectricitätsconstanten k der Mischung von der Concentration c.

Für $c = 0$, d. h. für das *reine* Dielectricum A_1, erhält man aus (37):

$$k = k_1,$$

wie es auch in der That sein muss.

Um nun den Werth von β zu finden, substituire man in (37)

$$c = \infty;$$

dann wird

$$k_{c=\infty} = \left(\frac{k_1 + \beta\sigma c}{1+\sigma c}\right)_{c=\infty} = \left(\frac{\frac{k_1}{c} + \beta\sigma}{\frac{1}{c} + \sigma}\right)_{\frac{1}{c}=0} = \beta;$$

weil aber $c = \infty$ der *reinen* Substanz A_2 entspricht (da ja $c = m_2 : m_1$ ist), so hat man hiernach

$$\beta = k_2, \tag{38}$$

also nach (37):

$$k = \frac{k_1 + k_2 . \sigma c}{1+\sigma c}, \tag{39}$$

d. h.

$$k = \frac{k_1 + k_2 \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1}}{1 + \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1}},$$

oder auch symmetrisch in Bezug auf A_1, A_2:

$$k = \frac{v_1 m_1 k_1 + v_2 m_2 k_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2}. \tag{40}$$

Bezeichnet man die Gesammtvolumina $v_1 m_1$; $v_2 m_2$ der Bestandtheile der Mischung mit V_1 bez. V_2, so kann (40) geschrieben werden:

$$k = \frac{V_1 k_1 + V_2 k_2}{V_1 + V_2}. \tag{41}$$

Fügt man zu einer homogenen Mischung der Dielectrica A_1, A_2 ein Quantum einer dritten dielectrischen Substanz A_3, welche sonst die gleichen Eigenschaften wie A_1, A_2 und die Dielectricitätsconstante k_3 besitzt, und setzt diesen Process mit A_4, A_5 etc. fort, so erhält man zur theoretischen Berechnung der Dielectricitätsconstanten einer Mischung aus den Dielectricitätsconstanten der Bestandtheile das folgende

Gesetz: Die Dielectricitätsconstante k einer homogenen Mischung, welche aus V_1, V_2, ... V_n cm³ vollkommen (oder sehr gut) isolirender dielectrischer Substanzen A_1 bez. A_2, ... A_n besteht, ist gleich

$$k = \frac{\sum_1^n k_i V_i}{\sum_1^n V_i} \tag{I}$$

(wo k_1, k_2, ... k_n die Dielectricitätsconstanten von A_1, A_2, ... A_n bei ein und derselben Temperatur und ein und demselben Drucke sind), vorausgesetzt, dass das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, d. h.

$$V = \sum_1^n V_i \tag{a}$$

ist.

Bezeichnet man die Gesammtmassen der Mischung bez. ihrer Bestandtheile bez. mit m bez. m_1, m_2, ... m_n und die entsprechenden Dichtigkeiten mit d, d_1, d_2, ... d_n, so kann man dem Gesetz (I) die Form

$$k \frac{m}{d} = \sum_1^n k_i \frac{m_i}{d_i} \tag{I'}$$

verleihen.

Experimenteller Theil.

Bei den Messungen der Dielectricitätsconstanten tropfbarflüssiger Körper bediente ich mich der neuen, sehr bequemen Methode von Nernst. Da diese Methode in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" (l. c.) sehr ausführlich und ganz unzweideutig beschrieben worden, halte ich es für überflüssig, die theoretischen Principien, worauf dieselbe basirt,

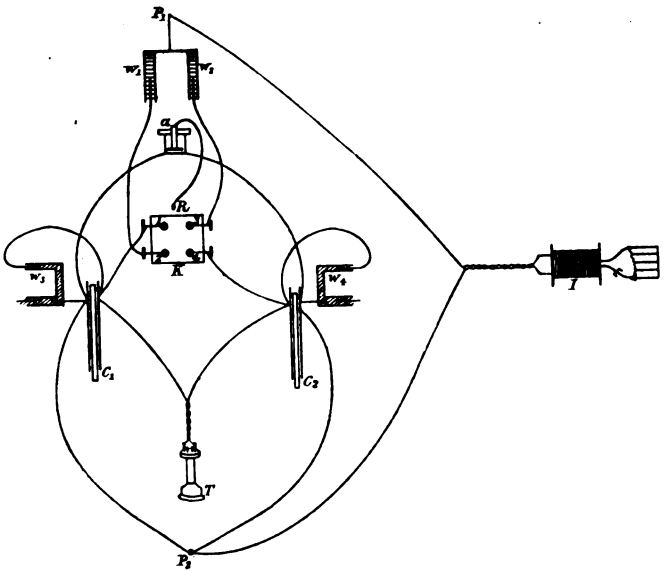


Fig. 2.

und die Einrichtung der diesbezüglichen Experimente hier wiederzugeben. Einige kritische Bemerkungen über die Messung der Dielectricitätsconstanten von besser leitenden Flüssigkeiten werde ich in den folgenden Theilen der Berichte über die von mir unternommene Arbeit veröffentlichen. Hier aber sei mir gestattet, zur Erläuterung der weiter unten vorkommenden Tabelle, eine schematische Zeichnung des ganzen Apparates, dessen ich mich bediente, anzugeben (Fig. 2). Das Telephon T, die beiden Messcondensatoren c_1, c_2, das dielectrische Gefäss α, die Compensationswiderstände w_3, w_4, die Verzweigungswiderstände w_1, w_2 und der Quecksilbercommutator K befanden

sich sämmtlich in ein und demselben Zimmer, in kleinen Entfernungen voneinander. Die genannten Theile waren gut isolirt und mit Sorgfalt symmetrisch aufgestellt, was bekanntlich für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der in Frage stehenden Methode nicht ohne Belang ist. In einer Entfernung von ca. 9 m von den genannten Instrumenten befand sich im benachbarten, vom ersteren abgeschlossenen Zimmer (um nämlich das Geräusch des Neef'schen Hammers am Inductorium zu eliminiren) eine Inductionsspirale *I* und die mit ihr verbundene galvanische Batterie. Ein sehr gut isolirter Doppeldraht vermittelte die Verbindung der Pole des Inductoriums mit den beiden Punkten P_1, P_2. — Die Gleichheit der Widerstände w_1, w_2 wurde vor jeder einzelnen Beobachtung mittels des Commutators *K* sorgfältig geprüft bez. justirt. Durch das Eintauchen des mit der inneren Belegung des Condensators α verbundenen Kupfergewichtes *R* in den Metallnapf *1* oder *3* des Commutators *K* (die mit Quecksilber gefüllt waren) konnte man mit grosser Bequemlichkeit die Capacität α zur Capacität c_1 oder aber c_2 addiren. Mit Hülfe zweier Nonien wurden an den Scalen der Condensatoren c_1, c_2 Zehntel eines Millimeters abgelesen. Die Scala des Condensators c_1, dessen ich mich bei den endgültigen Messungen bediente, habe ich auf folgende Weise calibrirt: die Glasscheibe von c_2 wurde auf 0 mm eingestellt und dann α (mit Luft und natürlich immer bei ein und derselben Entfernung der kleinen Scheibe vom Gefässboden) einmal zu c_1, dann aber zu c_2 addirt und jedesmal an c_1 die dem Minimum des Geräusches im Telephon entsprechende Zahl abgelesen[1]); ganz dasselbe wurde dann wiederholt, indem die Scheibe von c_2 auf 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 mm successive aufgestellt wurde. In dieser Weise erhielt ich (in Zehntel Millimeter) folgende Zahlen:

1) Bei diesen und den weiterfolgenden Beobachtungen waren die Minima (nach entsprechender Regulirung der Widerstände w_3, w_4) wenigstens subjectiv ganz deutliche Geräusch-Nullen; in den meisten Fällen war der Fehler bei Einstellung der Glasplatte des Condensators c_1 nicht grösser, als 0,1 mm; in seltenen Fällen aber, in welchen die einzelnen Beobachtungen bis um 0,3—0,4 mm voneinander differirten, hatte ich das Minimum vier- bis sechsmal beobachtet und dann den Mittelwerth genommen.

	c_2:	0,	100,	200,	300,	400,	500,
(abgelesen auf der Scala von c_1)	$\alpha + c_1$:	393,	474,	548,	628,	707,	781,
	$\alpha + c_2$:	187,	261,	343,	412,	483,	569,
	c_1:	600,	700,	800,	900,	1000,	1100,
(abgelesen auf der Scala von c_1)	$\alpha + c_1$:	859,	942,	1021,	1115,	1189,	1276,
	$\alpha + c_2$:	641,	724,	805,	884,	963,	1043.

Subtrahirt man die Zahlen der dritten Horizontalreihe von den entsprechenden Zahlen der zweiten Reihe, so erhält man das Maass ein und derselben Capacität 2α in verschiedenen Gebieten der Scala von c_1 (in 10^{-1} mm): 2α: 206, 213, 205, 216, 224, 212, 218, 218, 216, 231, 226, 233. Der daraus folgenden Correctionen der approximativen Gleichung:

Zu- oder Abnahme der Capacität des Condensators
c_1 = const. × Verschiebung der Glasplatte

bediene ich mich bei Berechnung der Dielectricitätsconstanten der in α befindlichen Flüssigkeit.

In dem vorliegenden Theil (I) meiner Arbeit sollen die Ergebnisse ausschliesslich nur derjenigen Messungen angegeben werden, welche zum Behuf der experimentellen Bestätigung des oben theoretisch vorausgesagten Specialgesetzes I (p. 672) durchgeführt wurden. Zur Bestätigung desselben musste ich zwei Flüssigkeiten wählen, die 1. möglichst gut isolirten, 2. beträchtlich voneinander verschiedene Dielectricitätsconstanten besässen, 3. in beliebigen Verhältnissen und 4. ohne merkliche Contraction sich miteinander mischen liessen. Unter ca. 20 flüssigen organischen Präparaten, die mir (Dank den Hrn. Prof. Br. Pawlewski und Br. Radziszewski in Lemberg) in hinreichend grossen Quantitäten und sehr reinem Zustande zur Verfügung standen, gelang es mir bis jetzt, nur zwei Substanzen zu finden, die sämmtlichen eben genannten Bedingungen Genüge leisten, nämlich: Benzol und Phenyläthylacetat. Diese beiden Substanzen isoliren so gut, dass bei Uebertragung (Umschaltung) des mit der einen oder anderen Substanz gefüllten dielectrischen Gefässes α von c_1 nach c_2 die entsprechende Verschiebung des in dem Capillarrohr des Widerstandes w_4 befindlichen Platindrahtes (bei constantem w_3) nicht grösser als $^1/_2$ mm war. Die Contraction der Mischung beider Flüssigkeiten, falls solche überhaupt existirt, war in allen von mir bis jetzt untersuchten Fällen ganz unbeobachtbar klein.

Die erste Columne der folgenden Tabelle enthält die Marken (Zeichen) der Mischungen, die zweite die Werthe des Verhältnisses des Volumens V_2 des in der Misshung enthaltenen Phenyläthylacetats zum Volumen V_1 des Benzols, die dritte enthält die Temperatur in Celsiusgraden, die vierte, fünfte, sechste und siebente enthalten die in 10^{-1} mm abgelesenen Zahlen, indem 1. α mit Luft zu c_1, 2. α mit Luft zu c_2, 3. α mit der untersuchten Flüssigkeit zu c_1, 4. dasselbe zu c_2 addirt war. Die achte Columne enthält die (Experimental-)Werthe der Dielectricitätsconstanten k, die durch Division der Differenz der entsprechenden Zahlen der sechsten und siebenten durch die der entsprechenden Zahlen der vierten und fünften Columne entstanden. Die neunte Columne enthält die „theoretischen" Werthe von k, ausgerechnet aus den Dielectricitätsconstanten von Benzol und Phenyläthylacetat und den Werthen von $V_2 : V_1$ (Columne 2) nach dem theoretischen Gesetze I (p. 672); in der zehnten Columne schliesslich haben wir die in Procenten (in Bezug auf die ganzen experimental gefundenen Werthe von k) ausgedrückten Differenzen der theoretischen und experimentellen Werthe von k. (Das Benzolpräparat, welches aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammte, habe ich durch Auskrystallisiren in der Kälte gereinigt, das Phenyläthylacetat aber habe ich zuerst in den Grenzen 241—245° C. und dann noch in etwas engeren Grenzen destillirt. Es kommt jedoch gar nicht darauf an, ob ich es mit reinem Benzol oder reinem Phenyläthylacetat zu thun hatte; wichtig ist es nur, dass ich die Mischungen immer aus ein und denselben Präparaten herstelle und dieselben immer auf ihre isolirenden Eigenschaften prüfte.)

Aus den Zahlen der Tabelle ersieht man, dass die theoretischen Werthe der Dielectricitätsconstanten k mit den experimentellen hinreichend gut übereinstimmen. Die kleinen Differenzen sind vielmehr der Ungenauigkeit der Messung der Volumina der Mischungsbestandtheile, als der Ungenauigkeit des Gesetzes (I) zuzuschreiben. Uebrigens sind die Differenzen zwischen dem theoretischen und experimentellen Werthen von k nur kaum zweimal grösser, als die Differenzen zwischen mehreren, von verschiedenen Beobachtern gefundenen Experimentalwerthen von k, die sich sämmtlich auf ein und dieselbe dielectrische

Tabelle I.

Experimentalergebnisse der Messungen der Dielectricitätsconstanten von Mischungen von Benzol und Phenyläthylacetat, mit dem theoretischen Gesetz (I) verglichen.

Marke	das Verhältniss des Vol. des Phen. zum Vol. des Benzols	Temp. in °C.	α mit Luft + c_1 in 10^{-1} mm	α mit Luft + c_2 in 10^{-1} mm	α mit der Mischung + c_1 in 10^{-1} mm	α mit der Mischung + c_2 in 10^{-1} mm	k exper.	k aus (I) ausgerechnet	Differenzen in %
„Reines Benzol"	0	14,2	529	379	611	300	2,07[3]	—	—
„m_4"	0,10	15,0	556	356	674	222	2,26[0]	2,27[2]	+ 0,4
„m_3"	0,25	17,0	689	494	843	345	2,55[4]	2,51[4]	− 1,6
„m_5"	0,40	15,0	543	361	696	206	2,69[2]	2,70[3]	+ 0,3[7]
„m_2"	0,50	17,0	702	478	895	291	2,69[6]	2,80[8]	+ 4,0
„m_6"	0,60	15,0	557	353	758	151	2,97[5]	2,90[0]	− 2,7
„m_8"	41,3 cm³ : 53,7 cm³ = 0,77	21,0	630	498	766	373	2,97[7]	3,03[2]	+ 2,2
„m_1"	1,00	15,0	556	356	782	143	3,19[5]	3,17[6]	− 0,7
„m_{10}"	11 cm³ : 5 cm³ = 2,20	21,0	619	483	788	311	3,50[8]	3,58[9]	+ 2,3
„m_{11}"	7,3 cm³ : 2,7 cm³ = 2,70[4]	21,0	619	483	799	304	3,63[9]	3,68[3]	+ 1,2
„Reines Phenyl-äthylacetat"	∞	15,0	479	257	848	c_1 selbst[1]) und c_2 do.! 373	4,27[9]	—	—

1) Da die Grenzen der Scala des Condensators c_1 für den Fall: $c_2 + \alpha$ mit reinem Phenyläthylacetat zu eng waren, nahm ich c_1 selbst (d. h. ohne α) und c_2 selbst, sodass man zur Berechnung von k in diesem Falle die doppelte Differenz der Zahlen 848 und 373 durch die (einfache) der Zahlen 479 und 257 zu dividiren hat.

Flüssigkeit beziehen. Einen gewissen, wie ich glaube, ziemlich unbedeutenden Theil der Differenzen in unserer Tabelle hat man der Ungleichheit der Temperatur zuzuschreiben, die, wie es aus der dritten Columne ersichtlich, in den Grenzen 14,2—21° C. veränderlich war. — Auf jeden Fall aber scheint mir nebenstehende Tabelle zu beweisen, *dass das Gesetz (I) für gut isolirende, keine Contraction aufweisende Mischungen den wesentlichen, vorwiegenden Theil der entsprechenden Phänomene wiedergiebt.*

Nachträgliche Bemerkungen.

Verbindet man die Gleichung (I') mit (a), so kann man das Gesetz (I) schreiben:

$$\frac{k-1}{d}\,m = \sum_1^n{}_i \frac{k_i - 1}{d_i}\,m_i. \tag{I''}$$

Würden wir nach der Maxwell'schen electromagnetischen Theorie des Lichtes

$$\sqrt{k} = n, \quad \sqrt{k_i} = n_i \tag{42}$$

setzen und also unter n, n_i die aus optischen Experimenten mittels der Cauchy'schen Formel ausgerechneten Brechungsexponenten (in Bezug auf Luft) des „Lichtes" von unendlicher grosser Wellenlänge für die Mischung A bez. für deren Bestandtheile A_i verstehen, so würde aus (II') folgen:

$$\frac{n^2 - 1}{d}\,m = \sum_1^n{}_i \frac{n_i^2 - 1}{d_i}\,m_i, \tag{43}$$

eine Gleichung, die im allgemeinen nicht einmal in einer groben Annäherung mit den Thatsachen übereinstimmt. Dieser letztere Umstand spricht aber keineswegs gegen das Gesetz (I'') oder (I). Im Gegentheil: da die Relationen (42) bekanntlich sogar für gut isolirende Dielectrica nur in seltenen Fällen bestehen, wird es uns leicht verständlich sein, dass, sobald (I) mit der Erfahrung harmonirt, die optische Formel (43) zu der Erfahrung im allgemeinen in schroffem Gegensatz stehen muss. Nehmen wir als concretes Beispiel eine Mischung von Benzol und Phenyläthylacetat: — Für Benzol erhielten wir auf experimentellem Wege die Dielectricitätsconstante

$$k_1 = 2{,}07;$$

dieser Werth stimmt gut überein mit dem Quadrat des Brechungsexponenten für Benzol:

$$n_1^2 = 2{,}16,$$

welche Zahl n_1 aus den experimentell gefundenen Brechungsexponenten für die Fraunhofer'schen Linien *A* und *H* mittels der Cauchy'schen Formel erhalten worden. Hingegen aber differirt die Dielectricitätsconstante von Phenyläthylacetat, nämlich:

$$k_2 = 4{,}28$$

ganz mächtig von der entsprechenden Zahl n_2^2. Sobald also das Gesetz (I) für Mischungen von Benzol und Phenyläthylacetat mit ziemlich grosser Genauigkeit verificirt worden, kann natürlich die optische Formel (43) in diesem Falle mit der Erfahrung keineswegs übereinstimmen.

In den folgenden Theilen (II, III) der Berichte über die von mir unternommenen Untersuchungen werde ich noch einige theoretische und experimentelle Resultate in Bezug auf isolirende, ferner auch merklich leitende Mischungen mittheilen, deren Natur durch von (a) verschiedene Gleichungen definirt wird.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle dem Laboranten, Hrn. Michael Halka, welcher mir bei meinen Experimentaluntersuchungen mit grossem Eifer behülflich war, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Physik. Inst. der Univ. Krakau und Phys. Inst. der Polytechnik Lemberg, Februar—April 1895.

4. *Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten;* von G. Meyer.

Allgemeines.

Wenn man ein Lippmann'sches Capillarelectrometer, welches mit einem Metall M_1 und einem Electrolyten F_1 gefüllt ist, polarisirt, so wird die angelegte äussere electromotorische Kraft im Gleichgewicht gehalten durch die Potentialsprünge an den beiden Electroden, der grossen Metallfläche und dem Meniscus. Ist der Meniscus sehr klein gegen die andere Metallfläche, so tritt nur am Meniscus eine Zustandsänderung ein, während die grosse Electrode unverändert bleibt. Die Potentialsprünge an den beiden Electroden sind daher verschieden und wir wollen das so andeuten, dass wir den Potentialsprung an der grossen mit $M_1/(F_1 + x)$, den am Meniscus mit F_1/M_1 bezeichnen. Das x bedeutet in der von Hrn. E. Warburg begründeten Leitungsstromtheorie der capillarelectrischen Phänomene Salz von M_1, welches mit dem Electrolyten die Säure gemein hat. Ist nun eine beliebige polarisirende Kraft e_1 angelegt, so haben wir bei Vernachlässigung der Spannungen zwischen den Flüssigkeiten, und diese Vernachlässigung kann auf Grund der Entwickelungen der Hrn. Nernst[1]) und Planck[2]) als zulässig angesehen werden,

$$e_1 = M_1/(F_1 + x) + F_1/M_1. \tag{1}$$

Ist ein zweites Capillarelectrometer mit dem Metall M_2 und dem Electrolyten F_2 gefüllt, so gilt die Beziehung

$$e_2 = M_2/(F_2 + x) + F_2/M_2. \tag{2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$e_1 - e_2 = M_1/(F_1 + x) - M_2/(F_2 + x) + F_1/M_1 - F_2/M_2$$

oder

$$e_1 - e_2 = M_1/(F_1 + x) + (F_2 + x)/M_2 - (M_1/F_1 + F_2/M_2). \tag{3}$$

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** p. 613. 1888; **4.** p. 129. 1889.
2) Planck, Wied. Ann. **40.** p. 561. 1890.

Wir verbinden mit dieser Gleichung den Ausdruck für die electromotorische Kraft E eines Elementes

$$M_1/(F_1 + x)(F_2 + x)/M_2$$

durch die Einzelkräfte

$$E = M_1/(F_1 + x) + (F_2 + x)/M_2 + M_2/M_1, \tag{4}$$

wo wiederum die Spannungen zwischen den Flüssigkeiten vernachlässigt sind.

Setzen wir nun voraus, dass die polarisirenden Kräfte e_1 und e_2 die Meniscen zum Maximum der Oberflächenspannung bringen, so ergiebt die v. Helmholtz'sche Ladungsstromtheorie, dass die Potentialsprünge $M_1/F_1 = 0$ und $M_2/F_2 = 0$ sind. Unter dieser Voraussetzung verschwindet der Klammerausdruck auf der rechten Seite von (3) und wenn man ferner annimmt, dass die Potentialdifferenz zwischen den Metallen zu vernachlässigen ist, ergiebt sich aus (3) und (4)

$$E = e_1 - e_2. \tag{5}$$

Die Leitungsstromtheorie des Capillarelectrometers führt nicht zu der Folgerung, dass zwischen dem bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten Meniscus und dem Electrolyten kein Potentialsprung bestehe, sodass nach dieser Anschauungsweise der in der Klammer enthaltene Ausdruck

$$M_1/F_1 + F_2/M_2$$

im allgemeinen von Null verschieden ist. Nach der eben genannten Theorie[1]) zeigen im Capillarelectrometer Metalle, denen in Lösungen ihrer Salze eine geringere Oberflächenspannung zukommt, als in Lösungen von Salzen, welche die gleiche Säure, aber eine andere Basis besitzen, bei kathodischer Polarisirung mit wachsenden electromotorischen Kräften zunächst eine zunehmende Oberflächenspannung, indem der Strom die Concentration des Metallsalzes verringert. Tritt dann bei weiter wachsender polarisirender Kraft ein zweiter electrolytischer Process auf, welcher eine Abnahme der Oberflächenspannung im Gefolge hat, so beobachten wir ein Maximum der Oberflächenspannung. In diesem Zustande steht der Meniscus eines solchen Metalls in Berührung mit dem Electrolyten, welcher arm

1) Vgl. G. Meyer, Wied. Ann. **53.** p. 845. 1894.

an Metallsalz oder, wie wir im Interesse einer einfacheren Schreibweise der Formeln sagen wollen, frei von Metallsalz ist, während dagegen die grosse Metallfläche des Capillarelectrometers mit mehr oder weniger Metallsalzlösung je nach der Beschaffenheit des Electrolyten bedeckt ist, welche sich durch die Einwirkung des in der Flüssigkeit enthaltenen atmosphärischen Sauerstoffs gebildet hat. Eine Berührung der Metalle mit dem Electrolyten, sodass sich an der Grenzfläche wenig Metallsalz befindet, lässt sich nun, ohne zu polarisiren, erzielen, wenn man die Metalle in Tropfelectroden bringt und zugleich die Berührungsfläche von Metallstrahl und Flüssigkeit so klein als möglich macht, d. h. den Zerreissungspunkt des Strahles in die Flüssigkeitsoberfläche bringt (Strahlelectroden nach Paschen).[1] Lässt man zwei Tropfelectroden gefüllt mit M_1 und M_2 in den Lösungen F_1 und F_2 spielen, welche durch einen Capillarheber miteinander verbunden sind, so besteht zwischen ihnen, wenn wiederum die Spannungen zwischen den Flüssigkeiten vernachlässigt werden, die electromotorische Kraft

$$e_3 = M_1/F_1 + F_2/M_2 + M_2/M_1. \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (3) und (6) ergiebt sich

$$e_1 - e_2 + e_3 = M_1/(F_1 + x) + (F_2 + x)/M_2 + M_2/M_1, \tag{7}$$

sodass man unter Zuziehung von (4) erhält

$$E = e_1 - e_2 + e_3. \tag{8}$$

Die Ladungsstromtheorie des Capillarelectrometers fordert die Erfüllung der Gleichung (5), während Betrachtungen, welche an der Hand der Leitungsstromtheorie entwickelt sind, auf die Gleichung (8) führen. Will man untersuchen, welche von den beiden Gleichungen zutrifft, so sind, um die Verwendung im Capillarelectrometer und in Tropfelectroden zu ermöglichen, an Stelle der Metalle die ihnen electromotorisch gleichwerthigen Amalgame anzuwenden. In dieser Weise hat Hr. Rothmund[2] Versuche angestellt, indem er im Capillarelectrometer diejenigen electromotorischen Kräfte ermittelte, welche Amalgame von so hohem Metallgehalt, dass sie electromotorisch dem Metall gleichwerthig sind, bis zum Maximum der Oberflächen-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 42. 1890.
2) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **15.** p. 1. 1894.

spannung polarisirte und dann die Spannungen der gemäss Gleichung (4) zugehörigen Elemente maass. In der Tab. 1 sind die Beobachtungsresultate des Hrn. Rothmund zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Zusammensetzung des untersuchten galvanischen Elementes, die zweite die polarisirende Kraft, e_1, welche das zuerst aufgeführte Metall in dem ersten Electrolyten zum Maximum der Oberflächenspannung bringt, die dritte dieselbe Grösse e_2 für das zweite Metall in dem Electrolyten. In der fünften Columne ist die electromotorische Kraft E des Elementes ausgeführt.

Tabelle I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
	e_1	e_2 [1])	$e_1 - e_2$	E	$E-(e_1-e_2)$
Hg | H_2SO_4 | HCl | Hg	0,926	+0,560	0,366	(0,410) [1])	(+0,044)
				0,369	+0,003
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgPb	0,926	0,008	0,918	0,923	+0,005
Hg | HCl | HCl | HgSn	0,560	0,080	0,480	0,534	+0,054
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCu	0,926	0,445	0,481	(0,420)	(−0,061)
				0,458	−0,023
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCd	0,926	−0,079	1,005	1,090	+0,085
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgZn	0,926	−0,587	1,513	1.472	−0,041
Hg | KCl | HCl | HgTl	0,560	+0,089	0,471	0,652	+0,181
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgBi	0,926	0,478	0,448	0,437	−0,011
Hg | KCl | CNSK | Hg	0,560	0,534	0,026	0,172	+0,146
Hg | KCl | KJ | Hg	0.560	0,437	0,123	0,349	+0,226
Hg | KCl | Na_2S | Hg	0,560	−0,030	0,590	1,006	+0,416

Die in der letzten Columne enthaltene Grösse $E-(e_1-e_2)$ sollte nach der Ladungsstromtheorie, welcher sich Hr. Rothmund anschliesst, die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht überschreiten. Man ersieht indessen, dass unter 11 untersuchten Fällen fünfmal die Beziehung (5) erfüllt ist, während in 6 Fällen die Grösse $E-(e_1-e_2)$ die Beobachtungsfehler übersteigt. Diese Abweichungen, welche bei den Amalgamen von Sn, Cd, Tl in HCl- und H_2SO_4-Lösungen und bei Hg in Lösungen von CNSK, KJ und Na_2S auftreten, werden im ersten Falle oberflächlichen Concentrationsänderungen infolge des Angriffes der Amalgame durch die Säuren zugeschrieben

1) Das positive Vorzeichen deutet eine kathodische, das negative eine anodische Polarisation an.

2) Die eingeklammerten Zahlen sind von mir beobachtet.

und sollen im zweiten Falle wahrscheinlich durch den Uebergang der Quecksilberionen vom zweiwerthigen in den einwerthigen Zustand veranlasst sein. Die grossen bis zu 0,416 Volt gehenden Werthe von $E-(e_1-e_2)$ der Tab. I haben mich veranlasst, die Experimente des Hrn. Rothmund zum grossen Theil zu wiederholen und zu versuchen, ob nicht vermittelst der Gleichung (8) eine bessere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung herbeigeführt werden kann. Hr. Rothmund hat dem von ihm benutzten Electrolyten stets eine gewisse Menge Metallsalz zugesetzt, so z. B. H_2SO_4-Lösung mit Hg_2SO_4 gesättigt, wenn diejenige electromotorische Kraft ermittelt werden sollte, welche Quecksilber in dieser Lösung bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte. Die H_2SO_4 wurde dagegen in Bezug auf $ZnSO_4$ $^1/_{100}$ normal gemacht, wenn die eben genannte Grösse für HgZn und H_2SO_4 zu bestimmen war. Bei der Wiederholung der Versuche wurden ebenfalls derartige Lösungen im Capillarelectrometer angewendet; zur Ermittelung der electromotorischen Kraft e_3, welche in (8) auftritt, war es dagegen erforderlich, die Lösungen ohne Gehalt an Metallsalz zu verwenden, da ja nach der Leitungsstromtheorie die Polarisation des Meniscus zum Maximum der Oberflächenspannung diesen von Metallsalz befreit. Die Ermittelung von e_3 geschah daher mittels Tropfelectroden in Lösungen, welchen kein Metallsalz zugesetzt war. Es soll, da sich einige Abweichungen von den Angaben des Hrn. Rothmund fanden, über die Versuche im einzelnen berichtet werden.

Apparate.

Das Capillarelectrometer war mit einem Quecksilbermanometer verbunden, vermittels dessen derjenige Druck ermittelt wurde, welcher den Meniscus nach der Polarisation in die Anfangsstellung zurückbrachte. Die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende electromotorische Kraft ergab sich wie bei Hrn. Rothmund durch geometrische Construction aus den Curven, welche die Veränderung der Oberflächenspannung als Function der polarisirenden Kraft darstellen.

Die Höhe der Tropfelectroden schwankte zwischen 30 und 40 cm; sie standen auf durch Fussschrauben verstellbaren

Horizonten, um die Ausflussöffnungen in solche Stellung zu bringen, dass der Zerreissungspunkt der Strahlen in der Flüssigkeitsoberfläche lag. Die Potentialdifferenz zwischen den Tropfelectroden gab ein geaichtes Capillarelectrometer an, vermittelst dessen auch die richtige Lage der Zerreisspunkte in der Flüssigkeitsoberfläche an dem Vorhandensein des Contactes erkannt wurde. Eine besondere Vorsicht erheischt die Thatsache, dass ein eintauchender Strahl sich kathodischer verhält, als ein solcher, dessen Zerreissungspunkt in der Flüssigkeitsoberfläche liegt. Bei allen Messungen ist hierauf Rücksicht genommen und stets auf das Minimum des Ausschlages eingestellt.

Die nach dem Schema $M_1|(F_1+x)|(F_2+x)|M_2$ zusammengesetzten Elemente wurden aus zwei Reagensgläsern hergestellt, welche die Amalgame von M_1 und M_2 und darüber (F_1+x) und (F_2+x) enthielten; durch den Boden der Gläser führten eingeschmolzene Platindrähte. Die Reagensgläser communicirten durch Capillarheber mit einem dritten Gefäss, welches eine passende Flüssigkeit, normale H_2SO_4- oder normale KCl-Läsung enthielt, wobei man stets Sorge trug, dass in diesem Gefäss die Flüssigkeitsoberfläche niedriger stand, als in den die Electroden enthaltenden Gläsern. Die Spannungen der Elemente wurden nach der Compensationsmethode gemessen, wobei als compensirende Säule ein Accumulator diente, dessen electromotorische Kraft bei jeder Messung durch Vergleichung mit einem Clarkelemente bestimmt wurde. Die electromotorische Kraft des benutzten Clark wich von der eines aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bezogenen nicht merklich ab.

Die Bezeichnung normal bedeutet hier äquivalent normal und wird durch den Buchstaben *n* angedeutet.

Darstellung der Amalgame.

Die Amalgame wurden in der angegebenen Verdünnung so bereitet, dass sehr concentrirte Amalgame von bekannter Zusammensetzung, welche von einer früheren Untersuchung noch vorhanden waren, mit der erforderlichen Quecksilbermenge in ein Glasrohr eingeschmolzen wurden. Dieses wurde evacuirt, abgeschmolzen und der Inhalt etwa 10 Minuten lang im Sieden erhalten.

Versuche.

Hg in $n H_2SO_4$ und in nHCl.

Die H_2SO_4-Lösung war mit Hg_2SO_4, die HCl-Lösung mit HgCl gesättigt. Die Messungen am Capillarelectrometer ergaben für die dem Maximum der Oberflächenspannung zugehörenden electromotorischen Kräfte die Werthe 0,924 (0,926)[1]) Volt und 0,560 (0,560) Volt.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden, welche in $n H_2SO_4$ und nHCl ohne Gehalt an Quecksilbersalz spielten, betrug 0,084 Volt, wobei sich das Hg in H_2SO_4 kathodisch verhielt. Eintauchen des Strahles in H_2SO_4 brachte die Spannung auf 0,264 Volt, während zwischen den Strahlen, wenn beide eingetaucht sind, eine electromotorische Kraft von 0,164 Volt besteht. Die electromotorische Kraft des Elementes

$$\text{Hg} \mid \begin{matrix} n H_2SO_4 \text{ gesättigt} \\ \text{mit } Hg_2SO_4 \end{matrix} \Vert \begin{matrix} n\text{HCl gesättigt} \\ \text{mit HgCl} \end{matrix} \mid \text{Hg}$$

fand sich gleich 0,410 (0,369) Volt. Ein zweites, aus anderen Materialien hergestelltes Element besass die Spannung 0,407. Den von Hrn. Rothmund angegebenen Werth 0,369 Volt habe ich nicht erhalten können. Die von mir gefundene electromotorische Kraft des Elementes ist in der Tab. I an der betreffenden Stelle in Klammern angeführt, ebenso wie die entsprechende Differenz $E - (e_1 - e_2)$, welche die aus den Beobachtungen des Hrn. Rothmund folgende übertrifft.

HgPb 0,08 Proc. in $n H_2SO_4$.

Die Schwefelsäure war mit $PbSO_4$ gesättigt. Die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende polarisirende kathodische Kraft von 0,008 Volt ist aus den Rothmund'schen Zahlen entnommen.

Den aufsteigenden Ast habe ich in einer Verringerung des Gehaltes der H_2SO_4 an Bleisalz am Meniscus zugeschrieben, trotzdem bei Kurzschluss eines mit HgPb gefüllten Capillarelectrometers eine Ueberschichtung der grossen Amalgamfläche mit $PbSO_4$ keine merkbare Aenderung in der Einstellung des

1) Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen sind von Hrn. Rothmund beobachtet.

Meniscus hervorrief. Das Ausbleiben dieser Wirkung kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass die dem aufsteigenden Aste der Oberflächenspannungscurve entsprechende Aenderung der Oberflächenspannung eine sehr geringe ist (die von Hrn. Rothmund an einem Oelmanometer abgelesene Druckänderung beträgt 0,2 mm) und das HgPb nicht dieselbe Beweglichkeit besitzt wie Hg.

Dadurch würde im Zustande der maximalen Oberflächenspannung der Meniscus von HgP mit einer an $PbSO_4$ armen H_2SO_4-Lösung in Berührung sein. Bei dem entsprechenden Versuche mit den Tropfelectroden spielten daher zwei, eine mit Hg, die andere mit HgPb gefüllt, in reiner $n\,H_2SO_4$. Die Potentialdifferenz zwischen beiden betrug 0,012 Volt, wobei sich das Hg kathodisch verhielt. Eintauchen des Hg-Strahles vergrössert die Spannung in dem vorhandenen Sinne, während durch Eintauchen des HgPb-Strahles bei justirtem Hg-Strahle die Potentialdifferenz ihr Vorzeichen ändert und HgPb kathodisch erscheint. Die electromotorische Kraft des Elementes

$$\mathrm{Hg}\,\Big|\,\begin{matrix}n\,H_2SO_4\text{ gesättigt}\\ \text{mit }Hg_2SO_4\end{matrix}\,\Big|\,\begin{matrix}n\,H_2SO_4\text{ gesättigt}\\ \text{mit }PbSO_4\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{HgPb}$$

betrug 0,915 (0,923) Volt.

HgCu 0,02 Proc. in $n\,H_2SO_4$.[1])

Die H_2SO_4-Lösung war in Bezug auf $CuSO_4$ $^1/_{100}$ normal gemacht. Das Maximum der Oberflächenspannung wird bei einer kathodisch polarisirenden Kraft von 0,443 (0,445) Volt erreicht. Zwischen zwei mit Hg und HgCu gefüllten Tropfelectroden, welche in reiner normaler H_2SO_4 spielen, besteht eine Potentialdifferenz von 0,076 Volt, wobei sich das HgCu kathodisch verhält. Tieferes Eintauchen des HgCu-Strahles erhöht die Spannung, während Eintauchen des Hg-Strahles den Sinn der Potentialdifferenz umkehrt. Die Spannung des Elementes

$$\mathrm{Hg}\,|\,\begin{matrix}n\,H_2SO_4\text{ gesättigt}\\ \text{mit }Hg_2SO_4\end{matrix}\,\Big|\,\begin{matrix}n\,H_2SO_4\\ +\frac{n}{100}\,CuSO_4\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{HgC}$$

1) Die Erklärung der Oberflächenspannungscurve von HgCu und HgSn ist bereits gegeben Wied. Ann. 53. p. 849. 1894.

ergab sich aus zwei mit verschiedenen Materialien ausgeführten Versuchen zu 0,420 und 0,424 Volt. Hr. Rothmund findet 0,458 Volt. In der Tab. I ist der von mir gefundene Werth in Klammern angeführt.

HgSn 0,08 Proc. in n HCl.

Die HCl ist in Bezug auf $SnCl_2$ $^1/_{100}$ normal gemacht. Das Maximum der Oberflächenspannung wird bei kathodischer Polarisation mit 0,092 (0,080) Volt erreicht. Die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg und HgSn gefüllten Tropfelectroden in reiner n HCl beträgt 0,096 Volt, das Hg verhält sich kathodisch. Das Element

$$Hg \left| \begin{matrix} n\,HCl\ gesättigt \\ mit\ HgCl \end{matrix} \right| n\,HCl + \frac{n}{100}\,SnCl_2 \Big| HgSn$$

besitzt eine electromotorische Kraft von 0,528 (0,534) Volt.

HgZn und HgCd in n H_2SO_4.

Einer besonderen Erörterung bedürfen die Versuche über das Verhalten von HgCd und HgZn gegen n H_2SO_4, welche in Bezug auf $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$ $^1/_{100}$ normal war. Man findet bei Untersuchung im Capillarelectrometer, dass bei anodischer Polarisation des Meniscus die Oberflächenspannungscurve dieser Amalgame aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Ast besteht, also auch bei anodischer Polarisation ein Maximum der Oberflächenspannung beobachtet wird. Eine Veränderung des Gehaltes der Säure an $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$ durch den polarisirenden Strom kann zur Erklärung dieser Thatsachen nicht herbeigezogen werden, denn wie bereits früher gezeigt ist[1]), übt ein Zusatz von $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$ auf die Oberflächenspannung dieser Amalgame gegen H_2SO_4 keinen Einfluss aus. Die Thatsachen sind vielmehr auf folgende Weise zu erklären: Bei anodischer Polarisation der Amalgame in H_2SO_4-Lösung wird an den Meniscus SO_4 herangeführt und dieses verbindet sich mit dem Cd bez. Zn des Amalgams zu $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$, während zu gleicher Zeit aus dem Innern des Amalgams Metall nachdiffundirt. Wird nun durch Einwirkung der polarisirenden Kraft Metall schneller aufgelöst,

1) G. Meyer, Wied. Ann. **53**. p. 843, 850, 851. 1894.

als es nachdiffundiren kann, so haben wir am Meniscus reines Hg in Berührung mit einer H_2SO_4, welche mit $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$ versetzt ist. Die Oberflächenspannung des Hg ist in diesem Zustande die maximale gegen H_2SO_4, wie sich aus besonderen am Capillarelectrometer ausgeführten Beobachtungen ergab. Es ist nämlich stets derselbe Druck erforderlich, um bei Polarisation bis zum Maximum der Oberflächenspannung den Meniscus auf dieselbe Stelle der Capillaren zurückzubringen, einerlei, ob als Electrolyt reine H_2SO_4 oder eine mit $ZnSO_4$ oder $CdSO_4$ versetzte angewandt wird. Messungen haben für die in Betracht kommenden Oberflächenspannungen die folgenden Werthe ergeben:

HgZn 0,059 Proc. gegen $n\,H_2SO_4 + \frac{n}{100}\,ZnSO_4$	36,9 $\frac{mg}{mm}$
dasselbe anodisch polarisirt mit 0,566 Volt	37,4
HgCd 0,48 Proc. gegen $n\,H_2SO_4 + \frac{n}{100}\,CdSO_4$	38,2
dasselb anodisch polarisirt mit 0,170 Volt	38,2
Hg gegen $n\,H_2SO_4$ gesättigt mit Hg_2SO_4	28,3
dasselbe kathodisch polarisirt mit 0,924 Volt	38,4

Beim HgZn ersieht man aus den angegebenen Zahlenwerthen, dass anodische Polarisation mit derjenigen electromotorischen Kraft, welche im Capillarelectrometer maximale Oberflächenspannung hervorbringt, für diese Grösse einen Werth liefert, welcher nahe zusammenfällt mit der maximalen Oberflächenspannung von Hg gegen $n\,H_2SO_4$ in reinem Zustande oder nach Zusatz von $ZnSO_4$ bez. $CdSO_4$. Bei anodischer Polarisirung von HgZn mit wachsenden electromotorischen Kräften muss HgZn im Capillarelectrometer zuerst einen aufsteigenden Ast der Oberflächenspannungscurve zeigen. Nimmt die polarisirende Kraft weiter zu, so tritt in folgender Bildung von Hg-Salz Abnahme der Oberflächenspannung und ein absteigender Ast der betreffenden Curven auf. Mit den Beobachtungen stimmen diese Folgerungen durchweg überein. Der Werth der Oberflächenspannung von HgCd liegt dem der maximalen des Hg so nahe, dass ihre Differenz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt und infolgedessen bei der Polarisation von HgCd mit derjenigen Spannung, welche im Capillarelectrometer das Maximum der Oberflächenspannung hervorruft, eine Verschiedenheit gegen den im unpolarisirten Zustande

stattfindenden Werth bei der angewandten Beobachtungsmethode nicht bemerkbar ist. Auch tritt in den Beobachtungen des Hrn. Rothmund wie in den meinigen die Thatsache hervor, dass die dem aufsteigenden Aste der Oberflächenspannungscurve entsprechende Aenderung der Oberflächenspannung eine sehr geringe ist. Die Messung und Berechnung der mitgetheilten Oberflächenspannungen sind in dem Anhange besonders besprochen.

Nach den soeben entwickelten Anschauungen entsteht durch Polarisation des Meniscus eines mit HgCd gefüllten Capillarelectrometers bis zum Maximum der Oberflächenspannung ein Element von der Spannung

$$(9)\qquad \left\{\begin{array}{l} e_2 = \mathrm{HgCd}\,|\left(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \frac{n}{100}\,\mathrm{CdSO_4}\right) \\ \quad + (n\,\mathrm{H_2SO_4} + y\,\mathrm{CdSO_4})\,|\,\mathrm{Hg}\ldots, \end{array}\right.$$

wo die infolge der anodischen Polarisation am Meniscus stattfindende Vermehrung des Gehaltes an $CdSO_4$ den unbekannten Gehalt y zur Folge hat. Mit dieser Gleichung verbinden wir (1) und verstehen unter M_1 Quecksilber

$$e_1 = \mathrm{Hg}\,|\,(n\,\mathrm{H_2SO_4}\ \text{gesättigt mit}\ \mathrm{Hg_2SO_4}) + n\,\mathrm{H_2SO_4}\,|\,\mathrm{Hg}$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$(10)\qquad \left\{\begin{array}{l} e_1 - e_2 = \mathrm{Hg}\ (n\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{Hg_2SO_4}) + \left(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \frac{n}{100}\,\mathrm{CdSO_4}\right)\ \mathrm{HgCd} \\ \quad + n\,\mathrm{H_2SO_4}\,|\,\mathrm{Hg} - (n\,\mathrm{H_2SO_4} + y\,\mathrm{CdSO_4})\ \mathrm{Hg} \\ e_1 - e_2 = \mathrm{Hg}\,|\,(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{HgSO_4}) + \left(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \frac{n}{100}\,\mathrm{CdSO_4}\right)\,|\,\mathrm{HgCd} \\ \quad - \{\mathrm{Hg}\,|\,n\,\mathrm{H_2SO_4} + (n\,\mathrm{H_2SO_4} + y\,\mathrm{CdSO_4})\,|\,\mathrm{Hg}\}. \end{array}\right.$$

Der ausserhalb der Klammern stehende Theil der rechten Seite von (10) stellt die electromotorische Kraft eines Elementes dar

$$(11)\qquad E = \mathrm{Hg}\,|\,(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{Hg_2SO_4})\ \left(n\,\mathrm{H_2SO_4} + \frac{n}{100}\,\mathrm{CdSO_4}\right)\ \mathrm{HgCd},$$

während der in die Klammer eingeschlossene

$$(12)\qquad e_3 = \mathrm{Hg}\ (n\,\mathrm{H_2SO_4}) + (n\,\mathrm{H_2SO_4} + y\,\mathrm{CdSO_4})\,|\,\mathrm{Hg}$$

die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden bedeutet, von denen eine in reiner $n\,H_2SO_4$ spielt, die andere in reiner $n\,H_2SO_4$ von unbekanntem Gehalte an $CdSO_4$.

Da die Grösse y nicht zu ermitteln ist und die eintretende Vermehrung des Gehaltes an $CdSO_4$ voraussichtlich nur einen geringen Einfluss auf die zu messende electromotorische Kraft ausübt, da die Lösung in Bezug auf $CdSO_4$ von vorn herein $^1/_{100}$ normal war, ist an Stelle der $n\,H_2SO_2 + y\,CdSO_4$ eine $n\,H_2SO_4 + (n/100)\,CdSO_4$ verwendet. Analoge Beziehungen gelten für die Versuche mit HgZn.

Bei Aufstellung der Beziehung (8) ist für Zn und HgCd an Stelle der Gleichung (6) die unter (12) aufgeführte zu wählen.

HgCd 0,48 Proc.

Das benutzte Amalgam hatte einen Gehalt von 0,48 Proc. Cd, sodass die erhaltenen Zahlen mit denen des Hrn. Rothmund nicht genau vergleichbar sind. Es würden also die hier folgenden am Amalgam gemachten Messungen nicht für das Metall selbst Gültigkeit haben, da nach Rothmund das Amalgam mindestens 1 proc. sein muss, um ein solches Verhalten zu erreichen. Die Prüfung, ob die Gleichung (5) oder (8) zutreffend ist, wird hierdurch nicht berührt.

Versuche mit dem Capillarelectrometer lieferten in zwei Beobachtungsreihen das Maximum der Oberflächenspannung bei anodischer Polarisation mit 0,165 und 0,170, im Mittel 0,167 Volt. Die electromotorische Kraft des Elementes

$$Hg \,|\, n\,H_2SO_4 + Hg_2SO_4) \,\|\, \left(n\,H_2SO_4 + \frac{n}{100}\,CdSO_4\right) \,|\, HgCd$$

beträgt 1,089 Volt, während die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden, welche in $n\,H_2SO_4$ und $n\,H_2SO_4 + (n/100)\,CdSO_4$ spielten, gleich 0,024 Volt war, wobei sich das Hg kathodisch verhielt.

HgZn 0,06 Proc.

Das Maximum der Oberflächenspannung tritt bei anodischer Polarisation mit 0,566 Volt ein. Die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden, welche in $n\,H_2SO_4$ und $n\,H_2SO_4 + (n/100)\,ZnSO_4$ spielen, beträgt 0,000 Volt; der Meniscus des mit den Tropfelectroden verbundenen Capillarelectrometers schwankt nach beiden Richtungen um die Ruhelage; ist ein Zerreissungspunkt merklich unter die Flüssigkeits-

oberfläche gebracht, so verhält sich dieser Strahl jedesmal kathodisch. Die electromotorische Kraft des Elementes

$$Hg \left| (n\,H_2SO_4 + Hg_2SO_4) \right\| \left(n\,H_2SO + \frac{n}{100} ZnSO_4 \right) \left| HgZn \right.$$

ist gleich 1,467 Volt.

Hg in *n* CNSK-Lösung.

Die *n* Rhodankaliumlösung war in Bezug auf HgCNS $^1/_{100}$ normal gemacht; das Maximum der Oberflächenspannung findet bei kathodischer Polarisation mit 0,532 (0,534) Volt statt. Der aufsteigende Ast der Oberflächenspannung ist durch Verminderung des Hg-Salzes am Meniscus infolge der Polarisation zu erklären, denn in einem mit reiner CNSK-Lösung gefüllten Capillarelectrometer näherte sich der Meniscus um 23,5 Scth. des Ocularmikrometers dem Ende der Capillaren, wenn das untere Hg mit HgCNS überschichtet wird. Zwei Tropfelectroden gefüllt mit Hg, von denen die eine in *n*KCl, die andere in *n*CNSK-Lösung spielt, besitzen eine Potentialdifferenz von 0,156 Volt im Mittel gegeneinander, wobei sich das Hg in der KCl-Lösung kathodisch verhält. Die Spannung des Elementes

$$Hg \left| (KCl + Hg_2Cl_2) \right\| \left(n\,CNSK + \frac{n}{100} HgCNS \right) \left| Hg \right.$$

beträgt 0,148 (0,172) Volt.

Hg in *n* KJ-Lösung.

Die *n* KJ-Lösung war in Bezug auf HgJ $^1/_{100}$ normal gemacht. Die Oberflächenspannungscurve besitzt bei kathodischer Polarisation einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast; das Maximum der Oberflächenspannung tritt ein bei Polarisation mit 0,438 (0,437) Volt.

Der aufsteigende Ast rührt von der Verminderung der Concentration des Quecksilbersalzes am Meniscus infolge der kathodischen Polarisation her, wie aus dem folgenden Versuch erhellt. In einem in sich geschlossenen mit Hg und KJ-Lösung gefüllten Capillarmikrometer betrug der Abstand des Meniscus vom Ende der Capillaren 94 Scth. des Ocularmikrometers; sobald auf die grosse Hg-Fläche HgJ als festes Salz gebracht wurde, nahm dieser Abstand auf 36 Scth. ab. Die

Spannung zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden in nKCl- und nKJ-Lösung betrug 0,284 Volt und der Hg-Strahl in nKCl-Lösung verhielt sich kathodisch. Die electromotorische Kraft des Elementes[1])

$$Hg \,\Big|\, (n\,KCl + Hg_2Cl_2) \,\Big\|\, \Big(n\,KJ + \frac{n}{100}\,HgJ\Big) \,\Big|\, Hg$$

ist gleich 0,390 (0,349) Volt.

Hg in n Na_2S-Lösung.

Zur Herstellung der $n\,Na_2S$-Lösung wurde eine nNaOH-Lösung in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit H_2S gesättigt und mit dem andern wieder vermischt. Schliesslich machte man die Lösung in Bezug auf HgS $^1/_{100}$ normal. Hr. Rothmund gibt an, ein Maximum der Oberflächenspannung bei anodischer Polarisation mit 0,03 Volt gefunden zu haben. Meine Versuche haben ein solches ergeben bei anodischer Polarisation mit 0,001 Volt, oder innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler befindet sich der Meniscus des in sich geschlossenen Capillarelectrometers im Maximum der Oberflächenspannung, und anodische und kathodische Polarisation vermindern diese Grösse. Wiederholte Versuche mit jedesmal besonders hergestellten $n\,Na_2S$-Lösungen haben stets ergeben, dass bei anodischer Polarisation mit 0,03 Volt der Meniscus sich dem Ende der Capillaren nähert, die Oberflächenspannung also vermindert wird, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Bewegung zögernd erfolgt. Wenn man ein in sich geschlossenes Capillarelectrometer mit reiner $n\,Na_2S$ füllt und dann eine Na_2S-Lösung hinzufügt, welche viel HgS gelöst enthält, so bemerkt man keine Veränderung in Stellung des Meniscus; hiernach übt die Concentrationsänderung des Hg-Salzes am Meniscus keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung aus. Da im natürlichen Zustande die Oberflächenspannung die maximale ist, so war bei dem Versuch mit den Tropfelectroden eine Na_2S-Lösung zu verwenden, welche in Bezug auf HgS $^1/_{100}$ normal war. Die Potentialdifferenz zwischen zwei mit Hg gefüllten Tropfelectroden, welche in nKCl- und $n\,Na_2S + n/100$HgS-

1) Bei dieser Beobachtungsreihe ist ebenso wie bei den zwei folgenden nach dem Vorgange von Rothmund an Stelle der HCl-Lösung die electromotorisch gleichwerthige KCl-Lösung benutzt.

Lösung spielte, betrug 0,368 Volt; Eintauchen des Zerreisspunktes des Hg-Strahles in die KCl-Lösung vermehrt die Potentialdifferenz, während die gleiche Manipulation an der in Na_2S spielenden Tropfelectrode keinen bemerkbaren Einfluss ausübt. Das Element

$$Hg \,|\, n\,KCl + Hg_2Cl_2 \,\|\, n\,Na_2S + \tfrac{n}{100}\,HgS \,|\, Hg$$

besitzt eine Spannung von 0,983 Volt.

Eine Zusammenstellung der Beobachtungen findet sich in Tabelle II. Die erste Columne enthält die Zusammensetzung des untersuchten Elementes, die zweite diejenige electromotorische Kraft, welche das erste Metall in dem ersten Electrolyten bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirt, die dritte dieselbe Grösse für die an zweiter Stelle genannten Metalle und Electrolyten, wobei ein positives Vorzeichen bedeutet, dass dieses Maximum bei kathodischer Polarisation eintritt. Die mit e_3 überschriebene Columne enthält die Potentialdifferenz zwischen zwei Tropfelectroden, welche mit den beiden in Columne 1 aufgeführten Metallen gefüllt sind und in dem Electrolyten spielen, mit denen sie im Element in Berührung sind, in dem Sinne, wie sie in Columne 1 aufgeführt sind. Die 7. Columne gibt die beobachteten electromotorischen Kräfte der Elemente. Die Zahlen der 8. Columne müssen mit denen der letzten Columne der Tabelle I verglichen werden, welche zur Bequemlichkeit nochmals daneben aufgeführt sind. Der Vergleich liefert das Kriterium, ob die durch Gleichung (5) oder die durch Gleichung (8) ausgedrückten Anschauungen die Thatsachen besser darstellen. Die Werthe von $E - (e_1 - e_2)$ in Tabelle I sind im Mittel grösser als die entsprechenden von $E - (e_1 - e_2 + e_3)$ der Tabelle II und zeigen einen systematischen Gang in dem Sinne, dass mit Ausnahme von zwei Fällen die Spannung des Elementes stets grösser gefunden wird als die Differenz zwischen den entsprechenden zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirenden Kräfte. Ein solches Verhalten wird aber von der Gleichung (8) gefordert, nach welcher die Spannung des Elementes gleich ist der oben genannten Differenz vermehrt um eine Zusatzkraft e_3, welche mit Hülfe von Tropfelectroden gemessen werden kann.

Tabelle II.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
	e_1	e_2	$e_1 - e_2$	e_3	$e_1 - e_2 + e_3$	E	$E-(e_1-e_2+e_3)$	Spalte 6 der Tabelle I
Hg | H_2SO_4 | HCl | Hg	0,924	0,560	0,364	0,076	0,440	0,411	−0,029	+0,044
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgPb	0,924	(0,008)[1]	0,916	0,012	0,928	0,915	−0,013	+0,005
Hg | HCl | HCl | HgSn	0,560	0,092	0,468	0,096	0,564	0,528	−0,036	+0,054
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCu	0,924	0,443	0,481	−0,076	0,405	0,420	+0,015	−0,061
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCd	0,924	−0,167	1,091	+0,024	1,115	1,089	−0,026	+0,085
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgZn	0,924	−0,566	1,490	±0,000	1,490	1,467	−0,023	−0,041
Hg | KCl | CNSK | Hg	0,560	0,532	−0,028	0,156	0,128	0,148	+0,020	+0,146
Hg | KCl | KJ | Hg	0,560	0,438	0,122	0,284	0,406	0,390	−0,016	+0,226
Hg | KCl | Na_2S | Hg	0,560	−0,001	0,561	0,365	0,926	0,983	+0,057	+0,416

1) Aus den Beobachtungen des Hrn. Rothmund entnommen.

Sobald aber die Zusatzkraft e_3 negativ ist, muss die electromotorische Kraft des Elementes kleiner sein als die Differenz $e_1 - e_2$ und dieses findet nachgewiesenermaassen statt bei dem Element

$$Hg \mid H_2SO_4 \mid HgCu.$$

Dieser Fall ist die eine der oben bezeichneten Ausnahmen, während die andere bei Verwendung von HgBi an Stelle von HgCu in dieser Combination eintritt. Die Ursache ist in diesem Falle sehr wahrscheinlich die nämliche, denn in der Spannungsreihe der Metalle in Electrolyten ist Bi der unmittelbare Nachbar des Cu.

Auch die Werthe der 8. Columne der Tabelle II deuten durch das Ueberwiegen des negativen Vorzeichens auf eine bei allen Messungen in demselben Sinne wirkende Fehlerquelle hin, wenngleich sie nicht wie die entsprechenden Zahlen der Tabelle I bis zu 0,4 Volt ansteigen, sondern mit 0,057 Volt ihr Maximum erreichen und meistens zwischen 0,02 und 0,03 Volt liegen. Man kann diese Thatsachen aus dem Verhalten der Tropfelectroden erklären. Bei richtiger Handhabung sollten die Zerreissungspunkte genau in der Flüssigkeitsoberfläche liegen; tieferes Eintauchen des Strahles verändert sein electromotorisches Verhalten, und die bei derartigen Versuchen beobachteten Spannungsänderungen sind von solcher Grössenordnung, dass sie die Verschiedenheit der in Columne 8 der Tabelle II aufgeführten Zahlen von Null zu erklären vermögen. Das bei den Amalgamen nicht seltene Auf- und Abzucken des Zerreissungspunktes führt besonders leicht dazu, dass der Beobachter die Strahlen zu tief in den Electrolyten eintauchen lässt.

Resultate.

1. Die electromotorische Kraft eines Elementes, welches nach dem Schema $M_1 \; F_1 \,/\, F_2 \; M_2$ zusammengesetzt ist, lässt sich nicht darstellen durch die Differenz der electromotorischen Kräfte, welche M_1 in F_1 und M_2 in F_2 bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiren.

2. Eine innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler genaue Darstellung wird erreicht durch die Hinzufügung einer Zusatzkraft e_3, welche gleich ist der Potentialdifferenz zwischen

zwei Tropfelectroden, welche mit M_1 und M_2 gefüllt bez. in F_1 und F_2 spielen.

3. Die erstere Darstellungsweise, zu deren Begründung die Ladungsstromtheorie des Capillarelectrometers herangezogen ist, gibt nur dann einen angenäherten Werth der electromotorischen Kraft des Elementes, wenn e_3 nahe gleich Null, während in den übrigen Fällen Abweichungen bis zu 0,4 Volt vorkommen.

Die zweite von der Leitungsstromtheorie des Capillarelectrometers geforderte ist in allen untersuchten Fällen als zutreffend befunden; die grösste Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung beträgt 0,05 Volt.

4. Die Leitungsstromtheorie des Capillarelectrometers wird den Thatsachen besser gerecht als die Ladungsstromtheorie.

Anhang.

Ueber die Berechnung dee Oberflächenspannung aus Messungen des Krümmungsradius im Scheitel von Tropfen.

Die auf p. 10 und in der Abhandlung über „Capillarelectrometer und Tropfelectroden“ [1]) angeführten Werthe der Oberflächenspannung von Hg, HgZn, HgCd gegen verschiedene Electrolyte sind nach einer Methode gemessen, welche auf Anrathen von v. Helmholtz zuerst Hr. A. König [2]) angewendet hat. Gegenstand der Beobachtung ist die Grösse des Spiegelbildes eines Quadrates in einem Quecksilbertropfen, welcher aus einer horizontal liegenden kreisförmigen Oeffnung so weit hervorgetrieben wird, dass die Elemente der Tropfenfläche dort, wo sie aus der Oeffnung heraustreten, genau vertical stehen. Dies wird daran erkannt, dass die Grösse des Spiegelbildes dann eine minimale ist. Der Durchmesser $2T$ der Oeffnung ist dann der grösste Durchmesser des Tropfens. Aus der gemessenen Grösse des Spiegelbildes lässt sich ableiten die Cylindercoordinate t des Punktes, in dem die Spiegelung stattfindet und der Winkel ε, den die in diesem Punkte errichtete Normale mit der Tropfenaxe bildet. Im ganzen sind dann gegeben zwei Cylindercoordinaten des

1) G. Meyer, Wied. Ann. **53.** p. 867. 1894.
2) A. König, Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882.

Tropfens t und T und die Winkel ε und $\varepsilon_0 = 90^0$, welche die in diesen Punkten errichteten Normalen mit der Tropfenaxe bilden. Aus diesen vier Daten ist die Oberflächenspannung zu berechnen. Hr. A. König und ich selber haben dies ausgeführt mittels des Systems von Gleichungen:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{dz}{dt}, \tag{1}$$

$$r = \frac{1}{\frac{dz}{dt}} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \cdots \right\}, \tag{2}$$

$$r = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi\sqrt{2}}} \sqrt{\frac{a}{T + a(\sqrt{2}-2)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T + a(\sqrt{2}-1)\}}, \tag{3}$$

$$\alpha = \tfrac{1}{2} a^2 \sigma, \tag{4}$$

wo r den Krümmungsradius im Scheitel des Tropfens bedeutet.

Hr. Lohnstein[1]) hat nun nachgewiesen, dass die von Poisson herrührende Formel (3) den Krümmungsradius im Scheitel für Tropfen von der benutzten Grösse nur in so roher Annäherung gibt, dass sie zur Berechnung von Oberflächenspannungen unbrauchbar ist und hat seinerseits strengere Formeln zur Berechnung der Oberflächenspannung entwickelt, wenn der Krümmungsradius r im Scheitel und der grösste Durchmesser $2T$ des Tropfens gegeben sind. Als Beispiel berechnet Hr. Lohnstein aus meinen Messungen die Oberflächenspannung von Hg gegen H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,559 und benutzt den dort angegebenen Werth von $r = 9.77$ mm, ohne zu beachten, dass r nach der Formel (2) berechnet, also durch den unrichtigen Werth von a beeinflusst ist, und dass gegen die Anwendung der Formel (2) dieselben Bedenken vorliegen wie gegen die Benutzung von (3). Hr. Lohnstein findet die Oberflächenspannung $\alpha = 32{,}51$. Ich habe mich zur Berechnung der Beobachtungen der Tabellen von Bashforth und Adams[2]) bedient, welche für die verschiedenen grössten Tropfendurchmesser und die vorschiedenen Werthe der Ober-

1) Th. Lohnstein, Wied. Ann. **54**. p. 713. 1895.

2) Bashforth and Adams, An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge 1883.

flächenspannungen die Quotienten der Cylindercoordinaten durch den Krümmungsradius im Scheitel für die einzelnen Punkte der Tropfenoberfläche enthalten. Das Argument der Tafeln ist der Winkel, welche die in einem Punkte errichtete Normale mit der Tropfenaxe bildet. Vermittelst dieser Tafeln findet man für die Oberflächenspannung von Hg gegen H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,0559 aus den Beobachtungsdaten: $t = 0{,}771$ mm, $T = 4{,}22$ mm, $\varepsilon = 4{,}6195^0$, $\varepsilon_0 = 90^0$, die Werthe $r = 9{,}845$ mm, $\alpha = 32{,}2$ mg/mm. Setzt man den Werth von $r = 9{,}845$ mm in die Formeln des Hrn. Lohnstein ein, so erhält man bei Anwendung vierstelliger Logarithmen übereinsimmend $\alpha = 32{,}14$. Mittels der Tabellen von Bashforth und Adams sind die p. 10 aufgeführten Oberflächenspannungen berechnet. Ich habe ferner die Gelegenheit benutzt, die bereits früher mitgetheilten Werthe neu zu berechnen und theile die Resultate hier mit.

Hg gegen H_2SO_4 $s = 1{,}0559$	$\alpha = 32{,}2$
Hg gegen H_2SO_4 $s = 1{,}0559$ polarisirt bis zum Maximum der Oberflächenspannung	$\alpha = 42{,}1$
Hg gegen $C_2H_4O_2$ $s = 1{,}006$	$\alpha = 35{,}1$
HgSn 0,0796 Proc. gegen H_2SO_4 $s = 1{,}0559$	$\alpha = 37{,}5$
HgCd 0,0325 Proc. gegen $C_2H_4O_2$ $s = 1{,}006$	$\alpha = 38{,}6$

In der Abhandlung über „Capillarelectrometer und Tropfelectroden“ waren Schlüsse gezogen aus der Thatsache, dass die Capillaritätsconstanten der Amalgame die von Quecksilber in den gleichen Lösungen übertreffen. Diese Reihenfolge der in Betracht kommenden Grössen ist nach der Neuberechnung ungeändert geblieben, sodass die l. c. gezogenen Schlüsse bestehen bleiben. Die Neuberechnung hat auch eine bessere Uebereinstimmung herbeigeführt mit den von Hrn. Paschen gemessenen Werthen der Oberflächenspannung von Hg gegen H_2SO_4. Hr. Paschen findet die natürliche und maximale Oberflächenspannung von Hg gegen 10proc. H_2SO_4 gleich 31,6 mg/mm und 43,0 mg/mm, welche nicht sehr von den an Tropfen in 8proc. Säure erhaltenen Werthen abweichen.

Freiburg i/B., Phys. Inst. der Universität, Aug. 1895.

5. *Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase; von A. Paalzow und F. Neesen.*[1])

Anhang (Fortsetzung).

3. Gefälle (E) auf der Entladungsröhre (R).

Zur Messung des Gefälles E wurde die Röhre wie unter 1. angegeben, an ein Quadrantelectrometer angelegt. Angaben, welche sich auf die mit einer Druckänderung verbundenen Aenderungen des Gefälles beziehen, sind unter 1. gemacht worden. Folgende Reihe enthält einen Vergleich des ganzen auf R entfallenden Gefälles mit dem Kathodengefälle, wobei letzteres an einer Sonde von bestimmter Eintauchungstiefe gemessen wurde. In der Spalte El steht die Zahl der benutzten Elemente der constanten Batterie. 0^1, 0^2, 0^3 in der Druckspalte bedeuten steigende Grade der Verdünnung, welche an dem Manometer nicht mehr abgelesen werden konnten.

El	p mm	E ganzes	E Kathoden
700	1,5	24	13
700	0^1	32	21
700	0^2	40	27
700	0^3	62	47,5
600	19	45	9,5
600	11	30,5	9,5
600	6,5	22	12
600	2,5	17,5	12
600	1,5	18	12,5
600	0^1	24,5	19
600	0^2	40	34
600	0^3	65	45

Beziehungen zur äusseren electromotorischen Kraft (El) (Anzahl der wirksamen Elemente) geben nachstehende Reihen. Q sind die Ausschläge des Galvanometers. Wegen Aenderungen an den Messinstrumenten sind nur die Zahlen unter E und Q eines jeden Abschnittes direct miteinander vergleichbar.

1) In der Abhandlung Bd. 56 p. 276 ist irrthümlich H. Paalzow statt A. Paalzow gesetzt. — Auf p. 278 Z. 8 bedeuten die Buchstaben W und E Erwärmung und Potentialdifferenz.

Niedrigster Druck des Stromkreises.

El	*E*	*Q*
400	27,5	23
500	34,0	40
600	37	60
700	37	78

Etwas höherer Druck.

400	20	55
500	19	78
600	19	100
700	18,5	120

Noch etwas höherer Druck.

400	14,25	66
500	15	92
500	15,5	115
700	15,25	140

Noch höherer Druck (p_m).

400	16	38
500	16	70
600	16	93
700	16	120

Höchster Druck (p_0).

El	*E*
400	21
500	21,5
600	22
700	22,5

4. Einwirkung auf das Telephon.

Neben den Versuchen mit Einschaltung eines Telephons in den Stromkreis der constanten Batterie ist einer zu erwähnen, bei welchem die innere Belegung einer Leydner Flasche mit der Electrisirmaschine und der einen Electrode einer Geissler'schen Röhre verbunden war, deren andere Electrode unter Zwischenschaltung eines Widerstandes und eines Telephons zur Erde abgeleitet wurde. Das Telephon zeigte stets eine intermittirende Entladung, welche aber, nach der Lichterscheinung zu urtheilen, nicht alternirend war. Die Entladungen dauern auch nach Stillstand der Maschine fort, wenn der Widerstand aus Wasser, oder besser auch aus Amylalkohol oder einem baumwollenen Bande bestand. Den Einfluss, welchen die neben der Entladungsröhre in dem Stromkreis befindlichen Widerstände haben, zeigt sich auch in folgender Erfahrung. Der Strom eines Inductoriums wurde durch

zwei Geissler'sche Röhren und eine mit Alkohol gefüllte dünne Röhre geschickt. Es zeigten sich alternirende Entladungen. Wird an Stelle des Alkohols eine Lösung von Jodcadmium in Alkohol genommen oder auch nur dem Alkohol etwas Jodcadmium zugefügt, so erhält man nur einfache Entladungen.

6. Verhalten anderer Gase.

Die Anordnung, welche zur Füllung der Untersuchungsröhre mit reinem Wasserstoff oder Sauerstoff benutzt wurde, zeigt Fig. 1. S ist eine mit Schwefelsäure gefüllte Röhre, in die zwei durch Commutator mit einer galvanischen Batterie b verbundene Platinelectroden eingeschmolzen sind. Von dem einen Schenkel von J führt eine Glasverbindung zu einer Entladungsröhre R_1, dann zu einem Quecksilberventil V, bestehend aus einem Uförmig gekrümmten Theil u einer Glasröhre mit einem Ansatzrohr a, das durch Gummischlauch mit einem Quecksilber enthaltenden Trichter verbunden ist. Der zweite Schenkel von S steht mit einer zweiten Entladungsröhre R_1 und diese mit dem Ventil V in Verbindung. Rohr b führt zur Pumpe. Das Quecksilber in a steht zunächst unterhalb u. Der ganze Apparat wird luftleer gemacht, R_1 und R_2 durch starke Gasentwickelung in S ausgewaschen, nochmals ausgepumpt und nun durch Heben des Trichters Quecksilber in die Krümmung u eingeführt. Weitere Gasentwickelung in S gibt dann die gewünschte Füllung von R_1 bez. R_2.

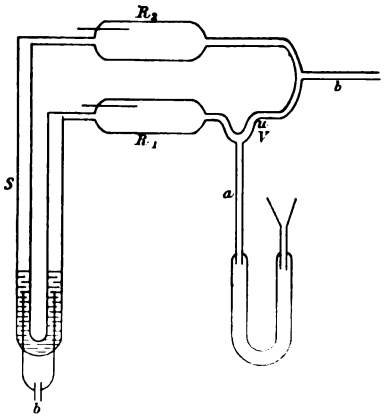


Fig. 1.

Um Quecksilberdampf in hinreichender Menge zu erhalten, wurde entweder eine Entladungsröhre nach Einfüllen von wenig Quecksilber vollständig luftleer gemacht und dann abgeschmolzen oder es wurde die an der Pumpe unter Einschaltung eines mit Chromsäure-Schwefelsäure gefüllten Ventils

befestigte Röhre durch Auspumpen und Sieden des Quecksilbers von aller Luft befreit. Die verschiedenen gewünschten Dichten des Quecksilberdampfes erhält man durch Erwärmen der Entladungsröhre.

Eine 4,5 mm weite Röhre liess mit Sauerstofffüllung den Strom von 600 Elementen gut durch, mit Wasserstofffüllung gar nicht.

In weiteren Röhren geht umgekehrt der Strom durch Wasserstoff etwas leichter, wie durch Sauerstoff.

Das Telephon gab für Sauerstoff und Wasserstoff bei p_m immer ein Geknatter, während hier bei Luft nur ein Pfeifen auftritt, das manchmal ganz ausbleibt.

Die folgende Reihe zeigt, dass auch bei Quecksilberdampf das Gefälle für ein und denselben Druck unabhängig von der äusseren electromotorischen Kraft ist.

El	E
300	sehr gross
400	20
500	20
600	20

7. Ladung der Röhren. Einfluss der Eintauchungstiefe von Sonden.

Behufs Untersuchung der Ladungen im Innern der Röhren, wurden an den betreffenden Stellen Platindrähte eingeschmolzen oder eingekittet. Um die Abhängigkeit des durch solche Sonden an den mit ihnen verbundenen Electrometer oder Galvanometer erhaltenen Ausschlages von der Grösse der Fläche zu prüfen, mit welcher diese Sonden in die Röhre eintauchen, ist hauptsächlich ein aus Glasplatten zusammengekitteter Kasten benutzt worden. In einer dieser Platten waren zwei Spalten, in welche die beiden Platinblechsonden mehr oder weniger tief eingekittet wurden. Die Entfernung der Electroden betrug 5 cm. Die beiden Bleche standen von der nächsten Electrode 2 cm ab.

Es bedeutet in den folgenden Reihen a den Ausschlag des Electrometers, wenn dasselbe mit dem der abgeleiteten Electrode am nächstliegenden Sondenblech verbunden ist, b den Ausschlag für das andere Blech.

Electricitätsquelle Inductor.

p	Breite der Sonde 30 mm gleich der Breite des Kastens					Breite der Sonde 2 mm									
						+ Electr. abgeleitet					− Electr. abgeleitet				
	Q	a		b		Q	a		b		Q	a		b	
		1	$^1/_2$	1	$^1/_2$		1	$^1/_4$	1	$^1/_4$		1	$^1/_4$	1	$^1/_2$
66 mm	25	10				100	3,5				110	6			
	33		8,5			100		4			155		12		
	25			20		110			36		130			35	
	33				24	100				35	155				38
40 mm	45	5				185	2,5				110	6			
	57		5			180		3,5			170		1		
	31			25		180			23		130			35	
	59				11,5	180				22	170				15
5 mm						210	3,5				236	3			
	111		1,5			310		1			310		1		
	96			7,5		230			14		225			24	
	114				4,5	310				8	310				7,5
2,5 mm	101	1				240	2,5				211	2,5			
	131		1			320		0,5			330		2		
	88			4		240			13		180			16	
	126				4	320				7	330				7
0 mm	58	2,5				410	2				385	4			
	52		2,5			200		3			230		6		
	54			5,5		380			8,5		385			8,5	7
	47				3,5	200				4	230				

Electricitätsquelle Constante Batterie.

p	Breite der Sonden 2 mm									
	+ Electricität abgeleitet					− Electricität abgeleitet				
	Q	a		b		Q	a		b	
		1	$^1/_4$	1	$^1/_4$		1	$^1/_4$	1	$^1/_4$
66 mm	120	2				108	5			
	145		2,5			140		7		
	120			?		105			37	
	140				?	140				35
40 mm	143	3				200	3			
	245		3			130		2,5		
	195			21		180			21	
	245				17	230				20

p	Breite der Sonden 2 mm									
	+ Electricität abgeleitet					– Electricität abgeleitet				
	Q	a		b		Q	a		b	
		1	$^1/_4$	1	$/_4$		1	$^1/_4$	1	$^1/_4$
5 mm	375	2				360	3			
	422		2			345	5			
	375			17		345		4,5		
	422				8	410			20	
										12
2,5 mm	360	1				335	12			
	442		2			400	10			
	370			8		310		7		
	485				8	350			34	
						305				12
0^1 mm	330	0,5				215	26			
	260		4			240		17,6		
	310			7		215			45	
	260				6	240				21,5
0^2 mm	205	2				165	37			
	230		4,5			235		19		
	205			5,5		170			49	
	230				7	235				21
0^3 mm	170	2								
	205		4,5							
	170			7						
	205				7					

Q ist die Intensität des Hauptstromes, p der Druck. Die Bleche wurden entweder so tief eingetaucht, dass sie die Kastenhöhe ganz oder zur Hälfte oder auf ein Viertel ausfüllten. Es wird dieses durch die Zahlen 1, $^1/_2$, $^1/_4$ über den Reihen angegeben.

$0'$, 0^2, 0^3 bedeutende Grade von Verdünnung, die sich mit dem Manometer nicht mehr messen liessen.

Beide Reihen zeigen, dass bei Ableitung der Kathode von Drucken von etwa 5 mm ab, der Electrometerausschlag um so grösser ist, je tiefer die Sonde untertaucht. Bei Ableitung der Anode tritt dieser Unterschied bei sehr geringen Drucken nicht mehr so stark hervor. Die Versuche lehren, wie wenig Gewicht auf die Angaben von Sonden für Messung der Potentialdifferenz an bestimmten Stellen einer Geissler'schen Röhre behufs Beurtheilung eines Gefälles zu geben ist.

Welche Electricität zur Erde abgeleitet wird, hat, wie die Zahlen zeigen, noch in anderer Hinsicht Bedeutung.

Noch viel auffallender ergiebt sich der Einfluss der Eintauchungstiefe von Sonden, wenn man den der Potentialdifferenz an den Sonden entsprechenden galvanischen Strom durch Verbindung der Sonden über ein Galvanometer messen will. Q_h ist der Ausschlag des Galvanometers im Hauptstrom. Q_s der des Galvanometers, welcher zwischen den Seitenelectroden eingeschaltet ist.

p	Q_h	Q_s $^1/_2$	$^1/_4$
66	72	44	
	72		40
40	101	59	
	84		46
5	119	12	
	131		0
2,5	131	0	
	92		0
0	58	0	
	49		0

Bei den nicht mehr messbaren Drucken gab auch das empfindlichste Galvanometer nichts mehr; die Lichterscheinung ging um die eingetauchte Electrode herum.

Von 5 mm Druck an ist der Einfluss der Eintauchungstiefe erheblich.

8. Einfluss des umgebenden Mediums.

Die ganze Entladungsröhre, deren Zuleitungsdraht durch Einstecken in kleine mit Quecksilber gefüllte und über den Electroden angeschmolzene Glasröhrchen isolirt waren, befand sich in einem Becherglas oder einem paraffinirten Holzkasten, die mit Wasser, Quecksilber, Alkohol, Terpentin, Olivenöl angefüllt wurden. Auch theilweise oder ganze Umhüllung mit Stanniol ist benutzt. Der Einfluss der Umgebung auf die Leichtigkeit des Durchganges bei p_c und p_a ergab sich aus der Aenderung der Zahlenwerthe dieser Drucke bei Eintauchen in verschiedene Flüssigkeiten; entsprechend darin, dass der Durchgang plötzlich aufhörte — die Röhre erlosch — oder umgekehrt, wenn die Umgebung der Röhre geändert wurde; ferner in einer Aenderung der Stromstärke. Befindet sich die Röhre in der Luft bei p_c oder p_a, so bewirkt Eintauchen in

Wasser immer Auslöschen, ebenso in Alkohol, oft auch in Terpentin, hier manchmal auch nur Schwächung des Stromes und starke Intermittenz. Ableitung einer leitenden Umgebung wirkt nicht allein durch den ersten stossweisen Einfluss bei Herstellung der Ableitung. Es wurde z. B. das Licht in einer bei p_v befindlichen Röhre durch Ableitung eines um letztere gelegten Stanniolringes ausgelöscht; bei einer Druckveränderung, aber bleibender Ableitung zündet sich das Licht zwar wieder an, blieb aber stark intermittirend. So wie nun die Ableitung aufgehoben wurde, ging das intermittirende Leuchten plötzlich in continuirliches über. Bemerkenswerth erscheint, dass die Wirkung des Eintauchens in verschiedene Flüssigkeiten, namentlich wenn als letztere isolirende gewählt werden, erst nach Verlauf von einiger Zeit eintritt. Es sind im allgemeinen die Erscheinungen bei isolirenden Flüssigkeiten als Umgebung nicht so regelmässig wie bei leitenden. So ist z. B. bei einer Röhre von 32 mm Abstand der Electroden beim Eintauchen in Terpentin an Stelle einer Schwächung des Stromdurchganges bei einigen Drucken eine zeitweise Verstärkung beobachtet. Diese Röhre zeigte auch bei p_m eine Einwirkung der Umgebung, da wegen des grossen Electrodenabstandes p_m und p_v nahe aneinander liegen. Eintauchen in Wasser bei p_m brachte die Röhre zum Erlöschen, Eintauchen in Terpentin nur zur starken Intermittenz, wobei das Telephon dasselbe summende Geräusch gab, wie wenn die Röhre von Luft umgeben war.

Die Wirkung des umgebenden Leiters ist nicht etwa darin zu suchen, dass der Entladungsstrom wegen eines Mangels in der Isolirung von der Entladungsröhre ab und zum umgebenden Medium geführt wird. Denn dann dürfte die Stärke des Entladungsstromes durch Hinzufügung einer leitenden Umgebung nicht vermindert werden, was thatsächlich der Fall ist. Es müsste ferner der Theil des Entladungsstromes, welcher von den Electroden in die leitende Umgebung übergeht und der sich durch Einschaltung eines Galvanometers in die Ableitung nachweisen lässt, geringer werden, je grösser der durch die Entladungsröhre selbst gehende Theil ist. Auch das ist nicht der Fall. Der Versuch ergab z. B., wenn in der Entladungsröhre Atmosphärendruck war, somit der Stromdurch-

gang dort nicht erfolgte, beim Anlegen der mit dem Galvanometer verbundenen Ableitungen an die leitende Umgebung einen ersten Ausschlag von vier Scalentheilen, der in einen dauernden von zwei Scalentheiten überging. Bei Verminderung des Druckes wächst der erste Ausschlag bedeutend, der dauernde behält denselben Werth. Sobald die Entladung in dem Rohre eintritt, nimmt der von der leitenden Umgebung zur Erde gehende Strom besondere Stärke an, wie folgende Zahlen zeigen:

bei	p_v	p_m	p_u
erster Ausschlag	20	50	14 Scth.
dauernder Ausschlag	5	18	6 „

9. Einfluss fremder electrischer Kräfte.

Der Entladungsröhre stand eine Spitze gegenüber, welche durch eine Holtz'sche Electrisirmaschine dauernd geladen wurde. Aus dem Aufleuchten der bei Stillstand der Maschine dunklen Röhre, sowohl bei p_v wie bei p_u ergab sich, dass die Zufuhr der Electricität von Aussen den Stromdurchgang erleichtert. Die Stellung der Spitze zur Röhre ist nicht von erheblichem Einflusse. Am Wirksamsten war die Electrisirung der ganzen Glasfläche durch eine herumgeführte Spitze. Es erfolgte dann die Entladung der Batterie von 700 Elementen durch die Entladungsröhre auch bei Atmosphärendruck. Das Galvanometer gab nämlich bei Einschaltung der 700 Elemente einen Ausschlag von 50 Scth., während dieser Ausschlag nach Abschaltung der Elemente auf 20 Scth. sank. Letzterer Ausschlag rührt von der Entladung der Holtz'schen Maschine her. Gleichen Einfluss wie Ladung der Glasfläche hatte Ladung der in die Röhre führenden Sondendrähte; es wurden zu dieser Ladung entweder den Sonden mit der Holtz'schen Maschine verbundene Spitzen gegenübergestellt oder die Sonden an eine Leydner Flasche gelegt. Für einen Einfluss der Art der zugeführten Electricität spricht folgende Zusammenstellung, in welcher Anzünden die Hervorrufung des vorher versagenden Stromdurchganges bedeutet. Ein in die Röhre eingeschmolzener Platindraht, welcher den mit dem nicht abgeleiteten Pole der constanten Batterie verbundenen Electrode (Hauptelectrode) gegenüberstand, bildete die Sonde, die mit

der inneren Belegung einer Leydner Flaschenbatterie verbunden wurde.

Hauptelectrode	Sonde	
+	+	Fortwährendes Anzünden bei wiederholtem Schliessen und Oeffnen der constanten Batterie von 700 Elementen.
+	−	Anzünden beim ersten Schliessen der constanten Batterie, nach geschehener Unterbrechung versagt das Anzünden.
−	+	In beiden Fällen wiederholt angezündet, nach mehreren Minuten Stehenlassen nicht mehr.
−	−	

Der Einfluss benachbarter electrischer Entladungen zeigte sich unter anderen in folgenden Versuchen:

In der auf ein Drittel in Alkohol tauchenden Röhre war der Druck noch unterhalb p_u. Der oberen (also nicht eingetauchten) Electrode gegenüber ist eine durch die Holtz'sche Maschine geladen gehaltene Spitze gegenübergestellt. Ist die der Spitze zugeführte Electricität positiv, so wird die Entladung in der Röhre trotz des niederen Druckes in dem Augenblicke hervorgerufen, wo die Kugeln der Entlader der Maschine soweit zusammengeschoben werden, dass zwischen ihnen ein Funke entsteht. Wird negative Electricität zugeführt, so tritt Anzünden der Röhre gleichfalls durch Funkenüberspringen zwischen den Entladern ein; die Röhre erlischt aber, wenn durch Auseinanderziehen der Entlader dieser Funke aufhört.

Eine mit zwei Sondendrähten versehene Röhre befand sich in Olivenöl. p_0 war $= 11{,}76$ mm. Schlug nun zwischen den Sondendrähten im Innern der Röhre der Funke eines Ruhmkorff's über, so erfolgte die Entladung der constanten Batterie (600 Elemente) auch bei Atmosphärendruck und zwar mit einem sicheren Ausschlag von 2—5 Scth., während bei p_m der Ausschlag 220 Scth. betrug.

Die Funkenstrecke eines kleinen Ruhmkorffs befand sich neben der mit 700 Elementen verbundenen Röhre R, in welcher ein Druck höher wie p_0 war, sodass der Strom nicht durchging. Beim Ueberschlagen eines parallel oder senkrecht zu R verlaufenden Funkens in dieser Funkenstrecke wurde R immer angezündet. Ist die Funkenstrecke senkrecht zum Ent-

ladungsweg in R, so muss zum sichern Anzünden die Kathode des Inductionsfunkens der Anode in R gegenüberstehen. Wie diese äussere Funkenstrecke, wirkt auch jede plötzliche Entladung in einem guten Leiter, z. B. in einem geraden Kupferdraht. Ein solcher Draht in den ausserdem mit einer Geissler'schen Röhre versehenen Schliessungskreis eines Ruhmkorffs eingeschaltet, wurde 1 cm von R entfernt, parallel zu R aufgestellt. Der Druck in R war p_o, die Röhre im labilen Zustande. Ging die Inductionsentladung durch den Kupferdraht, so wurde R zunächst ausgelöscht, dann bei anhaltender Entladung wieder angezündet, blieb aber intermittirend. Senkrecht zu R und zwar vor die Kathode gestellt, löschen die Inductionsentladungen in dem Kupferdraht das Licht in R auch aus, vor der Anode machen sie das Licht nur unruhig. Ist der Druck etwas niedriger, sodass der Zustand für den Stromdurchgang nicht mehr so labil ist, so zündet der Inductionsstrom im parallel zu R stehendem Drahte in R immer an, wenn er gleichgerichtet mit dem Entladungsstrome der constanten Batterie in R ist, bei entgegengesetzter Richtung selten. Bei senkrechter Stellung zündet der Inductionsstrom vor der Kathode in R immer, aber erst nachdem er längere Zeit angedauert hat. Vor der Anode zündet er stets sofort, auch bei einem Abstande von mehreren Centimetern.

Dass der Grund für die in den Ergebnissen erwähnte Einwirkung der Annäherung einer electrisirten Siegellackstange gleichfalls in solchen fremden Entladungen zu suchen ist, dafür spricht zunächst der Umstand, dass die Nähe der Siegellackstange allein eine Wirkung nicht hat; die Stange muss bewegt werden. Bei vollständiger Dunkelheit sieht man auch durch die Annäherung der geriebenen Siegellackstange in der von der constanten Batterie abgeschalteten Entladungsröhre bei hinreichender Verdünnung ein Aufleuchten entstehen, auch in einem Kasten mit kupfernen Wänden. Wie die geriebene Siegellackstange wirkt jeder electrisirte Körper; ebenfalls Bestreichen der Röhre R mit der Flamme eines Bunsenbrenners und im allgemeinen Behauchen. Durch diese beiden letzten Vorgänge wird Electricität von der Glasoberfläche weggenommen, also Bewegung von Electricität hervorgerufen

Um die Wirkung statischer Ladungen auszuschliessen wurde eine metallene Entladungsröhre von 6,5 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser aus dickem Kupferblech mit einem Glasfenster zur Beobachtung der Vorgänge im Innern der Röhre hergerichtet. Im grossen und ganzen verhalten sich die metallenen Röhren genau wie die Glasröhren *R*. Bei p_0 erfolgt durch Annäherung der geriebenen Siegellackstange Anzünden, wenn der Kupfermantel isolirt ist, dagegen nicht, wenn er zur Erde abgeleitet war. p_u ist bei Ableitung niedriger, wie bei Isolisung des Mantels, sodass also, wenn bei Isolation das Licht in *R* durch Erniedrigung des Druckes verlöscht war, die Ableitung des Mantels ein Anzünden von *R* wirkte. Intermittirender Durchgang wurde bei diesen metallenen Röhren nicht beobachtet.

Das in den Ergebnissen erwähnte Anzünden zweier im labilen Zustande befindlichen Röhren, welche hintereinander in dem Stromkreis der constanten Batterie liegen, durch Annäherung einer geriebenen Siegellackstange an eine derselben erfolgt sowohl bei gläserner wie metallener Wandung der Röhren. Folgende Beobachtung erscheint in Bezug hierauf bemerkenswerth.

Zwei gleiche Kupferröhren, in welchen der Druck gleich p_m war, befanden sich im Schliessungskreis von 520 Elementen ohne anderen Widerstand. Die Entladung ging nicht durch. Annäherung einer geriebenen Siegellackstange, bewirkte Anzünden, doch dauerte der Strom nur kurze Zeit. Beim Ersatz der einen Kupferröhre durch eine Glasröhre ebenfalls mit dem Drucke von p_m war gleiches der Fall, nur dauerte der Stromdurchgang noch kürzere Zeit.

10. Verzweigung der Entladung zwischen Gas und guten Leitern.

Um den Einfluss von im Wege der Entladung befindlichen guten Leitern aufzusuchen, wurden zwischen den Electroden Metallnadeln in Längs- und Querrichtung der Entladungsröhre ausgestreckt oder eine mit Nadelstücken besetzte Gummiplatte, auch Eisenfeilspäne auf Siegellackflächen aufgekittet eingelegt. Bei höheren Drucken sprang die Entladung, wie bei der Blitztafel, von der Electrode zu den be-

nachbarten Leitern über, von einem Leiter zum andern, bis zur zweiten Electrode, unter Theilung in verschiedenen Wegen. Von Drucken in der Nähe von p_m an ging dagegen die Entladung zum grössten Theil ohne die eingestreuten Leiter zu beachten von der einen Electrode direct zur anderen. Fein an der Glaswand vertheilte Schwefelsäure gab dasselbe wie metallische Leiter.

Die Entladung theilt sich von dem genannten Drucke an zwischen Gas und Leiter; dieses zeigten in die Entladungsröhre eingelassene Sondendrähte, welche durch eine äussere zu einem Galvanometer führende Leitung verbunden waren. Der Ausschlag des letzteren wurde bei gleicher Stärke des Hauptstromes mit abnehmendem Drucke immer kleiner. Hierbei ergab die Anordnung nach Fig. 2 das in den Ergebnissen hervorgehobene besondere Resultat. h_1 und h_2 sind die beiden mit der constanten Batterie oder dem Inductionsapparate verbundenen Hauptelectroden, n_1 und n_2 die zwei Nebenelectroden, welche untereinander über ein Galvanometer verbunden sind. Der Ausschlag des letzteren wurde mit abnehmendem Drucke, wie vorher angegeben, geringer, dann aber von nicht mehr messbarem minimalen Druck an, wieder grösser. Hierbei wirkt jede der in beiden nebeneinander befindlichen Schenkeln verlaufenden Strombahnen auf die andere wie ein Magnet. Der positive Lichtfaden wird in dem einen Schenkel nach oben, in dem anderen nach unten gedrängt; das negative Licht erfährt die Ablenkung nicht. Spuren von negativem Licht an den Enden den Sonden zeigen, dass diese noch etwas von der Entladung aufnehmen. Da die Annahme möglich erschien, dass das Abspringen der Entladung von den eingelassenen guten Leitern seinen Grund in der Selbstinduction haben könne, wurden die Verhältnisse für Selbstinduction durch Einschaltung von geraden Drahtstücken oder Drahtspulen in die Leitung zwischen n_1 und n_2 geändert, doch ohne irgend einen Erfolg.

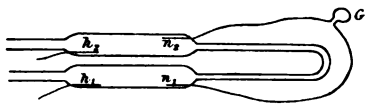


Fig. 2.

Eine weitere Anordnung zeigt Fig. 3 (s. folgende Seite). Mehrere aus Glas röhren hergestellte Leydner Flaschen wurden

in verzweigter Kaskadenverbindung unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht. Die äussere Belegung jeder Flasche war in einzelne voneinander isolirte Abtheilungen getheilt, von denen jede einzelne mit der inneren Belegung einer weiteren Flasche verbunden war. Die innere Belegung einer Flasche stand mit dem innern Pol einer Electrisirmaschine, die äussere Belegung einer letzten der so gebildeten Flaschenreihen mit der Erde in Verbindung. Zwischen den einzelnen Abschnitten der äusseren Belegung und der innern Belegung einer jeden Flasche waren Verbindungsdrähte mit kleinen Funkenstrecken angeordnet. Bei höheren Drucken erfolgte nun stetige Ladung dnr einzelnen in Kaskadenform geschalteten Flaschen, bis die einzelnen Flaschen sich über den kleinen Funkenstrecken entluden. Bei hinreichender Verdünnung ging die Entladung von der mit der Electrisirmaschine verbundenen inneren Belegung direct zu der Erdableitung; die einzelnen zwischengeschalteten Flaschen erhielten keine Ladung mehr.

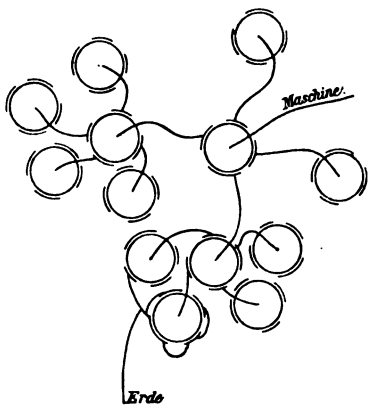


Fig. 3.

11. Einfluss der Zeit.

Dafür, dass bei den Grenzen des Stromdurchganges eine von mannigfaltigen Umständen abhängige Zeitdauer der Verbindung der Batterie mit der Entladungsröhre vor Entstehung des Stromes nöthig ist, seien folgende Beispiele angeführt.

Nachdem eine Röhre *R* durch Bestreichen mit einer Flamme und Behauchen möglichst vollständig von freier Electricität befreit war, wurde sie unter Einschaltung eines Stromwenders mit der Batterie verbunden. Der Strom ging nicht durch. Nach Umlegung des Stromwenders trat sofort Anzünden ein, auch bei wiederholtem Schliessen und Oeffnen. Wurde nun *R* wieder vollständig entladen, so erfolgte in keiner Richtung Stromdurchgang. Erst wenn einige Zeit lang die

Verbindung mit der constanden Batterie aufrecht gehalten und dann der Stromwender umgelegt wurde, tritt sofort Stromdurchgang ein.

Eine Glasröhre R mit 6 mm innerem Durchmesser und 32 mm Electrodenentfernung befand sich bei p_0. Nach einiger Zeit erlosch das Licht in R. Sofortige Berührung mit der Hand oder Näherung der Siegellackstange wirkte nicht, wartete man etwa 30 Sec., so wurde das Licht durch die Siegellackstange wieder angezündet, dauerte aber nur 20 Sec. Nach 5 Sec. konnte wieder durch die Siegellackstange angezündet werden; der Durchgang des Stromes hält aber nur 8 Sec. an. In ähnlicher Weise macht sich dieser Zeiteinfluss geltend, wenn die äussere Einwirkung durch Ladung einer Sondenelectrode geschah.

Auch bei Drucken, welche dem p_m näher liegen, sind solche zeitliche Einflüsse in der Stromstärke bemerkbar. Z. B. wurde bei einer Röhre mit Aluminiumelectroden ein Ausschlag von 150 Scth. beobachtet, nach Umkehr der Stromrichtung fiel dieser Ausschlag auf 100 Scth., das Licht war unruhig, flackerte um die Kathode herum. Nach einiger Zeit wurde das Licht constant und der Ausschlag hob sich wieder auf 150 Scth. Nur bei p_m hören diese Erscheinungen auf.

Um näheren Aufschluss über die Ursache solcher zeitlicher Verzögerungen, sowie den Einfluss vorangegangener Entladungen zu erhalten, wurde versucht, die Verbindung der Entladungsröhre mit der constanten Batterie nur eine bestimmte, sehr kurze Zeit lang herzustellen, entweder mittels eines Metronoms, an dessen Pendel ein Quecksilberschluss angebracht war oder mittels eines Chronographen, auf dessen Trommel leitende Abschnitte oder Drähte ausgespannt waren, gegen welche ein federnder Contact drückte. Indessen wurden nur sehr unregelmässige Beobachtungen gewonnen, welche zur Erzielung eines bestimmten Ergebnisses nicht geeignet waren. Es sei nur Folgendes zur Charakterisirung wiedergegeben.

Bei Benutzung des Metronoms schwankten die einzelnen Stromstösse ohne Einschaltung der Entladungsröhre R zwischen 75 und 65, nach Einschaltung von R zwischen 83 und 65. Wurde aber im letzteren Falle die Richtung des Stromes zwischen jeder Entladung umgekehrt, so schwankten die Aus-

schläge zwischen 120 und 48 in der einen Richtung und 52 bis 13 in der anderen.

Die beiden Electroden waren bei diesen Versuchen bis auf kleine Stellen an ihren Enden mit Siegellack bedeckt. Es wurde nun die eine Electrode auf etwa 3 cm Länge blank gemacht. War diese blanke Electrode die Kathode, so schwankten die Stromstösse zwischen 142 und 0. Nach Umkehr der Richtung des Stromes blieb dieser bei den ersten Metronomanschlägen aus, bleibt dann ziemlich constant zwischen 90 und 62. Bei abermaliger Umkehr des Stromes war der erste Ausschlag 140 Scth.; danach versagte der Stromdurchgang. Bei Füllung von R mit Wasserstoff ergab sich Gleiches.

In einem anderen Falle, in welchem der Stromstoss durch Anschlagen eines auf der Trommel eines Chronographen frei schwebend ausgespannten Kupferbandes von 3 mm Breite gegen einen federnden festen Contact erfolgte, betrug, wenn die blanke Electrode als Kathode, die bis auf einen Punkt bedeckte, als Anode diente, der Ausschlag bei jedem Stoss ziemlich regelmässig 25 Scth. Nach Umkehr der Richtung des Stromes blieb dieser meistens aus, und gab, wenn er da war, Ausschläge zwischen 3 und 10 Scth. Nach Verlauf einer halben Stunde erfolgte der Stromdurchgang umgekehrt sehr viel sicherer, wenn die blanke Electrode als Anode benutzt wurde und zwar in dem Maasse, dass bei Wahl dieser Electrode als Kathode auch bei dauerndem Stromschluss der Stromdurchgang nur intermittirend erfolgte.

Verbreiterung des Kupferstreifens verlängert die Stromdauer; die Unregelmässigkeiten treten um so weniger auf, je länger die Stromdauer.

12. Einfluss der Temperatur.

Erwärmt man eine mit der Pumpe verbundene Entladungsröhre, in welcher sich der Druck in der Nähe von p_u befindet, so nimmt die Stärke des Entladungsstromes zunächst zu, dann wieder ab und wird schliesslich gleich Null. Dieser Einfluss der Temperatursteigerung hört ganz auf, wenn die Röhre abgeschmolzen und dann gleichmässig erwärmt wird, sodass durch die Erwärmung keine Aenderung der Dichtigkeit bewirkt werden kann. Demnach wirkt die Temperaturerhöhung

für sich gar nicht, sondern nur, wenn es die Umstände gestatten, vermöge der durch sie hervorgerufenen Dichtigkeitsänderung.

13. Einfluss der Beleuchtung.

Ein Ausschlag von 150 Scth. bei einer in der Nähe von p_v befindlichen Röhre erfuhr durch Beleuchtung nur eine Veränderung von 2—3 Scth., gleichgültig ob eine der beiden Electroden oder ob die ganze Röhre von electrischen Lichtstrahlen getroffen wurde.

6. *Ueber die Doppelbrechung der electrischen Strahlen; von K. Mack.*

(Zweite Mittheilung.)

§ 1.

In einem früheren Auffatz[1]) habe ich eine Anzahl von Versuchen beschrieben, aus denen hervorging, dass die verschiedenen Holzarten die Fähigkeit besitzen, doppelte Brechung der elektrischen Strahlen zu bewirken, und dass solche Strahlen, wenn sie das Holz parallel zur Faser schwingend durchsetzen, eine strärkere Absorption erfahren, als wenn sie senkrecht zur Faser schwingend hindurchgehen. Kurze Zeit vor mir hatte Hr. A. Righi[2]), ohne dass ich darum wusste[3]), unter Anwendung von Strahlen kurzer Wellenlänge und auf Grund einer von der meinigen verschiedenen Versuchsanordnung, im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten; die Uebereinstimmung der beiderseitigen von einander unabhängigen Versuchsergebnisse bildet eine erfreuliche Bestätigung für die Richtigkeit derselben. Auch ein kürzlich veröffentlicher Versuch des Hrn. v. Biernacky[4]), welcher ein entsprechend orientirtes Stück Eis zwischen die gekreuzten Hertz'schen Hohlspiegel einschaltete, bildet einen weiteren Beleg für die thatsächliche Möglichkeit der Doppelbrechung der electrischen Strahlen.[5])

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über den genannten Gegenstand beabsichtigte ich zunächst nach drei Richtungen die Versuche auszudehnen.

---

1) K. Mack, Wied. Ann. **54.** p. 342. 1895.

2) A. Righi, Mem. R. Acc. delle Scienze Bologna **4.** p. 487 ff. 1894; vgl. auch Wied. Ann. **55.** p. 389. 1895.

3) Die ersten Referate über die der Academie in Bologna vorgelegte Abhandlung des Hrn. Righi datiren vom Jahr 1895 (Nuov. Cim. **1.** p. 25. 1895 und Beibl. **19.** p. 357. 1895) während meine erste Arbeit über den Gegenstand Ende November 1894 an die Redaction der Annalen eingesandt wurde.

4) v. Biernacky, Wied. Ann. **55.** p. 603. 1895.

5) Seit dem Abschluss der vorliegenden Arbeit erschien noch eine Arbeit des Hrn. P. Lebedow (Wied. Ann. **56.** p. 1. 1895) über denselben Gegenstand.

Einerseits erschien es mir wünschenswerth, meine frühern Versuche auch mit electrischen Strahlen von andern Wellenlängen zu wiederholen.

Sodann war der directe Nachweis dafür zu erbringen, dass die beiden Strahlen, welche im Holz durch Doppelbrechung aus einem electrischen Strahl entstehen, sich mit ungleichen Geschwindigkeiten und Wellenlängen in demselben fortpflanzen. Zu diesem Punkt ist zu bemerken, dass bei meinen früheren Versuchen der Schluss auf die Doppelbrechung, d. h. die Zerlegung eines in zwei Strahlen, auf dem Nachweis der ungleichen Absorption, welche die letzteren im Holz erfahren, begründet war. Hr. Righi wurde zur Entdeckung der Doppelbrechung des Holzes hauptsächlich dadurch geführt, dass es ihm gelang, eine Viertelundulationsplatte aus Tannenholz herzustellen, womit die Verschiedenheit der beiden vorerwähnten Wellenlängen bewiesen war; die numerischen Beträge derselben waren jedoch damit noch nicht gegeben. Ich hatte mir vorgesetzt, womöglich diese Beträge selbst und im Anschluss daran die Brechungsexponenten der Strahlen für die zwei Hauptschwingungsrichtungen im Holz zu ermitteln; die Versuche, welche zu diesem Ziel führten, sind in § 3 geschildert.

Drittens wünschte ich auch in künstlich herzustellenden anisotropen Medien doppelte Brechung der electrischen Strahlen nachzuweisen.

Die Resultate, welche ich nach den erwähnten drei Richtungen erhielt, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

§ 2. Wiederholung der frühern Versuche mit andern Wellenlängen.

Der Hertz'sche Oscillator, den ich bei meiner frühern Untersuchung benützte, sandte Strahlen von ca. 54 cm Wellenlänge aus. Ich construirte nun zwei weitere Paare von Spiegeln, um sowohl mit kleineren, als auch mit grösseren Wellenlängen arbeiten zu können. Wie zahlreiche andre Autoren überzeugte auch ich mich, dass mit sehr viel kleineren Spiegeln, als Hertz sie ursprünglich anwandte, electrische Strahlen von ausreichender Intensität erhalten werden können. Zunächst verschaffte ich mir Strahlen, deren Wellenlänge λ ca. 32 cm

betrug; jede Hälfte o des Oscillator's, der sie aussandte, war 6 cm lang und im übrigen geometrisch ähnlich der von Hertz gewählten Form. Dieser Oscillator war eingesetzt in die Brennlinie eines Blechspiegels von der Höhe $h = 40$ cm, und der Breite $b = 32$ cm. Die Brennweite f betrug 5,6 cm. Der empfangende Spiegel war mit dem gebenden congruent; in seine Brennlinie waren zwei Messingstäbe je von der Länge $l = 16$ cm eingesetzt, welche mit dem hinter dem Spiegel befindlichen Funkenmikrometer in Verbindung standen. Spitze und Kugel des letzteren waren in derselben Weise abnehmbar gemacht, wie ich dies in der frühern Arbeit beschrieben habe. Die Erregung der Schwingungen erfolgte ebenfalls in derselben Weise wie früher. Es war zu erwarten dass, nachdem Oscillator und Spiegel so reducirte Dimensionen erhalten hatten, die Intensität der ausgesandten Strahlen eine erheblich verringerte sein würde[1]); immerhin trat, wenn der empfangende Hohlspiegel dem gebenden parallel in einer Entfernung von 2 m gegenüber gestellt wurde, noch ein deutlich wahrnehmbarer Funkenstrom in ersterem auf.

Mit dem anderen Spiegelpaar beabsichtigte ich Strahlen zu erzeugen, deren Wellenlänge mit der von Hertz gewählten (ca. 66 cm) übereinstimmen sollte. Ich gab desshalb dem Oscillator genau dieselben Dimensionen wie Hertz ($o = 13$ cm), den Hohlspiegeln dieselbe Brennweite ($f = 12{,}5$ cm) und reducirte nur Höhe und Breite beider Spiegel, wie auch die Länge der Resonatorstäbe in bedeutendem Maass, entsprechend den folgenden Angaben:

$$h = b = 48 \text{ cm}; \quad l = 21 \text{ cm}.$$

Mit diesen sehr handlichen Apparaten waren die Strahlen durch den ganzen mir zur Verfügung stehenden Raum auf eine Entfernung von 7—8 m nachzuweisen.

Die sämmtlichen in meiner früheren Arbeit beschriebenen Versuche konnten mit beiden neuen Spiegelpaaren ohne Schwierigkeit wiederholt werden; bei Anwendung der kleineren Spiegel ($\lambda = 32$ cm) wurden dieselben einander auf ca. 60 cm genähert; die Versuche mit den grössern Wellenlängen konnten bei Entfernungen von mehreren Metern ausgeführt werden.

1) Vgl. L. Zehnder, Wied. Ann. **52**. p. 45. 1894.

Die Dicken der Holzschichten, welche für die einzelnen Versuche erforderlich waren, wurden theils kleiner theils grösser als bei den frühere Versuchen gewählt, wie dies durch die veränderte Intensität und Wellenlänge der Strahlen geboten erschien.

Als Beleg für die Durchlässigkeit des Holzes den electrischen Strahlen gegenüber mag noch folgender Versuch Erwähnung finden, welcher wie alle übrigen in dieser Arbeit noch zu beschreibenden Versuche, mit den Strahlen von der Wellenlänge 66 cm ausgeführt wurde.

Zwischen die beiden parallel gestellten Spiegel wurde der gesammte Vorrath von parallel zur Faser geschnittenen Holzplatten eingeschaltet. Die Dicke der hierdurch erhaltenen Holzschicht betrug 110 cm und setzte sich zusammen aus 54 cm Tannenholz, je 20 cm Buchen- und Eichenholz und 16 cm Ahornholz. Sämmtliche Platten hatten die Gestalt eines regulären Achtecks mit einem Abstand von 60 cm zwischen zwei parallelen Seiten. Wurden bei vertical gestellten Brennlinien der Spiegel die Platten mit horizontaler Faser eingeschaltet, so erschienen noch sehr kräftige Funken im Mikrometer; wurden die Platten um 90° gedreht, sodass die Faser vertical lief, so war der Funkenstrom noch ununterbrochen aber schwach.

Noch ein weiterer Versuch möge zur Ergänzung von Früherem hier beigefügt werden. Ich habe in meiner ersten Arbeit die Schwächung, welche an einem parallel der Holzfaser schwingenden electrischen Strahl, nach seinem Durchgang durch eine Holzplatte wahrgenommen wird, als eine Absorptionswirkung bezeichnet, da ich bei zahlreichen Versuchen bemerkt hatte, dass die Schwächung des Strahls mit der Dicke der Holzplatte zunimmt.

Hr. Righi hat nun gezeigt[1]), dass wenn electrische Strahlen eine Holzoberfläche treffen, auch ein nennenswerther Bruchtheil derselben reflectirt wird und dass dieser Bruchtheil grösser ist, wenn die Schwingungsrichtung der Strahlen parallel der Faser ist, als wenn sie senkrecht zu derselben steht. Es könnte somit an die Möglichkeit gedacht werden, dass die

1) A. Righi, Mem. R. Acc. delle Scienze Bologna **4.** p. 546. 1894.

Schwächung der durchgelassenen Strahlen bei Parallelismus zwischen Schwingungsrichtung und Faser wesentlich auf jene stärkere Reflexion an der Vorderfläche des Holzes zurückzuführen sei. Dem ist jedoch nicht so, die erwähnte Schwächung ist vielmehr wesentlich als eine Absorptionserscheinung anzusehen, wie folgender Versuch beweist.

Zwischen die in einem Abstand von gegen 2 m parallel mit verticalen Brennlinien aufgestellten Hohlspiegel wurde die vorhin erwähnte Holzschicht von 110 cm Dicke mit horizontaler Faser eingeschaltet. Das Mikrometer zeigte kräftiges Funkenspiel. Nun wurde die dem gebenden Spiegel zunächst befindliche Holzplatte, eine Tannenplatte von 5 cm Dicke, um 90° gedreht, so dass ihre Faserrichtung der Schwingungsrichtung der ankommenden Strahlen parallel war. Das Funkenspiel im Mikrometer liess keine merkliche Schwächung erkennen. Wurden aber auch die sämmtlichen übrigen Platten um 90° gedreht, so dass die ganze Holzmasse mit verticaler Faser dastand, so erloschen die Funken vollständig.

§ 3. Ermittelung der Brechungsexponenten des Holzes.

Wenn den Hölzern die Eigenschaft der doppelten Brechung zukommt, so müssen polarisirte Strahlen, je nachdem sie parallel oder senkrecht zur Faser des Holzes schwingend dasselbe durchdringen, verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Wellenlängen und damit auch verschiedene Brechungsexponenten besitzen. Das einfachste Mittel, diese Verschiedenheit nachzuweisen, bestünde darin, Ablenkungsbeobachtungen in Holzprismen anzustellen. Entsprechend dem Verfahren bei doppelbrechenden Krystallen hätte man zwei Holzprismen herzustellen, deren brechende Kanten parallel bez. senkrecht zur Holzfaser wären. Der electrische Strahl wäre in beiden Fällen parallel der brechenden Kante schwingend durch die Prismen hindurchzusenden. Man erhielte so die beiden oben erwähnten Brechungsexponenten und damit die zugehörigen Wellenlängen.

Hierauf gerichtete Versuche habe ich an Tannenholzprismen angestellt und mich damit lange, unter vielfach veränderten Versuchsanordnungen, aber ohne befriedigenden

Erfolg, bemüht. Wie schon Hertz bei der Schilderung seiner Ablenkungsversuche an dem Asphaltprisma angiebt, tritt der das Prisma verlassende Strahl nicht nach einer scharf bestimmten Richtung aus, sondern der Resonator, mit welchem die Beobachtung ausgeführt wird, liefert auch noch Funken zu beiden Seiten von derjenigen Richtung, nach welcher der electrische Strahl das Maximum seiner Intensität besitzt. Da die Grenzen des Winkelraumes, in welchem die Funken erhalten werden, schwer mit Genauigkeit festzustellen sind, ist diese Methode unsicher, wie auch Hertz selbst die Bestimmung eine ungenaue nennt. Falls das Prisma aus einem isotropen Material besteht, können günstigenfalls Resultate von annähernder Genauigkeit erhalten werden; handelt es sich jedoch um anisotrope Substanzen, wobei es auf kleine Richtungsdifferenzen der austretenden Strahlen ankommt, so scheint mir die Prismenmethode nicht ausreichend zu sein. Auch A. Righi hat, um Brechungsexponenten electrischer Strahlen zu bestimmen, keinen Gebrauch von dieser Methode gemacht, und gibt verschiedene andere Verfahren an[1]), welche für kurze Wellenlängen gute Resultate liefern, für die von mir benutzten längeren Wellen, wie ich mich überzeugte, jedoch weniger geeignet erscheinen.

Bezüglich der von mir ausgeführten Ablenkungsbeobachtungen an Holzprismen sei nur noch bemekt, dass bei der Kleinheit der angewandten Hohlspiegel die Prismen so gross gewählt werden konnten, dass eine Abblendung von etwa seitlich von denselben vorübergehenden Strahlen durch Metallschirme nicht nöthig war. Es war also die hieraus resultirende Fehlerquelle, auf welche Hr. Zehnder[2]) hinwies, vermieden.

Auf die Beschreibung anderer Methoden, mit deren Hülfe ich die Bestimmung der Brechungsexponenten des Holzes vergeblich versuchte, will ich nicht eingehen, sondern sogleich diejenige Methode beschreiben, mittels deren es gelang, Resultate von befriedigender annähernder Genauigkeit zu erhalten.

Diese Methode besteht in der Herstellung stehender Wellen in Holzschichten durch Reflexion an einer Metallwand.

1) A. Righi l. c. p. 511.

2) L. Zehnder, Wied. Ann. **53.** p. 162 ff. 1894.

Der primäre Hohlspiegel war aufgestellt am einen Ende eines geeigneten schmalen, etwa 3 m langen Tisches von Tannenholz, gegen dessen anderes Ende eine verticale Blechwand von 4 qm Fläche angelehnt war. Die Axe des Hohlspiegels war senkrecht gegen den Mittelpunkt der Blechwand gekehrt. Die Brennlinie des ersteren befand sich bei den verschiedenen Versuchen in Abständen von 2—3 m von der Wand. Die Knoten und Bäuche in dem vor der Wand sich bildenden System stehender electrischer Wellen wurden bestimmt mittels Righi'scher Resonatoren, aus Spiegelglasstreifen mit Silberbelegung bestehend. Für diese Resonatoren wählte ich folgende Dimensionen: Die Länge betrug 30 cm, die Breite 1,2 cm, die Dicke des Glases 0,2 cm. Die Unterbrechungsstelle in der Mitte der Streifen stellte ich dadurch her, dass ich einen Strich mit einer sehr feinen englischen Nähnadel durch den Silberbeleg zog; ich erhielt so noch empfindlichere Resonatoren, als es mir unter Anwendung eines anfänglich benutzten feinen Schreibdiamanten möglich war.

Zunächst wurden vor der Wand im Luftraum die Stellen der Knoten und Bäuche bestimmt. Unmittelbar vor der Wand war der Resonator dunkel, 16,5 cm vor ihr ergab sich ein Maximum der Helligkeit, bei 33 cm wieder Dunkelheit, bei 50 cm maximale Helligkeit, bei 67 cm wieder Dunkelheit, bei 83 cm wieder Helligkeit. Bei noch weiterer Annäherung an den primären Spiegel setzten die Funken nicht mehr aus. Die Stellen der Knoten und Bäuche wurden durch Kreidezeichen auf dem Tisch markirt. Diese Versuche wurden theils mit sehr empfindlichen, theils mit weniger empfindlichen Resonatoren angestellt; in ersterem Falle wurden die Knotenpunkte, in letzterem die Schwingungsbäuche scharf erhalten.

Bei diesen wie auch bei sämmtlichen folgenden Versuchen war die Brennlinie des primären Hohlspiegels vertical. Die Resonatoren mussten somit bei der Bestimmung der Knoten und Bäuche auch die verticale Lage haben; sie waren mit ihrem unteren Ende in Korkstücke eingesetzt, mittels deren sie angefasst und auf dem Tisch verschoben, auch ohne Festhalten durch die Hand aufrecht gestellt werden konnten.

Die Wellenlänge λ der vom Oscillator ausgesandten

Strahlen[1]) ergiebt sich für Luft aus Vorstehendem gleich ca. 66 cm, wie bei Hertz.[2])

Um die Messung der Wellenlängen im Holz auszuführen, wurde unter unveränderter Belassung der übrigen Versuchsanordnung eine der früher benutzten Tannenholzplatten von 10 cm Dicke dicht vor die Blechwand gebracht, sodass sie letztere in ihrer ganzen Ausdehnung berührte und zugleich der Mitte des Hohlspiegels gegenüberstand. Die Faserrichtuug des Holzes war zunächst horizontal.

Der Resonator leuchtete nun dicht vor der Holzplatte hell auf, im Abstand 15,5 cm von ihr war er dunkel, bei etwa 30 cm war wieder maximale Helligkeit. Bei weiterer Annäherung an den Oscillator trat Dunkelheit nicht mehr ein.

Da der 15,5 cm vor der Holzplatte befindliche Knoten von der Blechwand die Entfernung 25,5 cm besitzt, und da letztere Distanz, welche theils in die Luft, theils in das Holz fällt, eine halbe stehende Welle enthalten muss, so gilt die Gleichung

$$25{,}5 = \frac{15{,}5}{33} \cdot \frac{\lambda}{2} + \frac{33-15{,}5}{33} \cdot \frac{\lambda_1}{2},$$

wo λ_1 die Wellenlänge der electrischen Strahlen im Tannenholz bedeutet, in dem Fall, dass die Schwingungen senkrecht zur Faser erfolgen und wo zugleich

$$\frac{\lambda}{2} = 33 \text{ cm}$$

zu setzen ist. Die Auflösung der Gleichung ergiebt

$$\lambda_1 = 37{,}7 \text{ cm}.$$

Die Viertelwellenlänge beträgt also nahezu 10 cm, und die Funken, welche die Versuche dicht vor der Holzplatte ergaben, entsprachen nahezu dem Schwingungsbauch.

Jetzt wurde die Tannenplatte um 90° gedreht, sodass die Faser vertical stand. Die Wellenlänge im Holz wird unter diesen Umständen entweder grösser oder kleiner als im vorigen Fall sein. Im ersteren Fall müsste das vorhin in der Grenz-

1) Die in § 2 angegebenen Zahlen für die Wellenlängen der von den anderen Oscillatoren ausgesandten Strahlen wurden auf dieselbe Art erhalten.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 773. 1889.

fläche zwischen Luft und Holzplatte befindliche Maximum sich von dem Holz entfernen, im letzteren Fall müsste es in dasselbe hineinrücken.

Der Versuch ergab unter Anwendung eines sehr empfindlichen Resonators, dass jetzt vor der Holzplatte nur noch schwache Funken auftraten und bei Enfernung um ungefähr 11,5 cm von ihr ein scharf erkennbares Minimum mit völliger Dunkelheit des Resonators sich einstellte, während bei weiterer Entfernung von der Platte die Funken nicht mehr erloschen.

Dieser Befund lehrt, dass das Maximum in das Holz hineingerückt, dass also die Wellenlänge λ_2 der im Holz parallel der Faser schwingenden Strahlen kleiner als λ_1 geworden ist.

Wir erhalten jetzt die Gleichung

$$21{,}5 = \frac{11{,}5}{33} \cdot \frac{\lambda}{2} + \frac{33 - 11{,}5}{33} \cdot \frac{\lambda_2}{2}$$

und hieraus

$$\lambda_2 = 30{,}7 \text{ cm}.$$

Die Werthe α_1 und α_2 für den Abstand des ersten Knotens von der Holzplatte, welche der Bestimmung von λ_1 und λ_2 zu Grunde liegen, wurden erhalten als Mittelwerthe aus zahlreichen Versuchen. Die Zahlen für α_1 bewegten sich innerhalb der Grenzen 14,5 und 16,5 cm, diejenigen für α_2 zwischen 10,0 und 13,0.

Ehe die so erhaltenen Werthe für λ_1 und λ_2 auf ihre Richtigkeit weiter controllirt werden, ist zunächst einem etwa zu erhebenden Einwand gegen die angewandte Methode zu begegnen.

Da ein Bruchtheil der ankommenden electrischen Strahlen an der Vorderfläche der Holzplatte reflectirt wird, könnte an die Möglichkeit gedacht werden, dass dieser Bruchtheil durch Interferenz sowohl mit den direct vom Oscillator kommenden, als mit den von der Blechwand zurückgeworfenen Strahlen zu secundären Knoten und Bäuchen Anlass geben, und damit auf unsere Bestimmung störend einwirken könne.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde die Blechwand ganz entfernt, während die Holzplatte an ihrer Stelle verblieb, entweder mit horizontaler oder mit verticaler Faserrichtung. Wurde jetzt der Raum vor der Holzplatte mittels eines sehr

empfindlichen Resonators untersucht, so zeigte derselbe in beiden Fällen dicht vor dem Holz Dunkelheit, in einem Abstand von 15—16 cm ganz schwache Fünkchen, dann wieder für eine kurze Strecke Dunkelheit. Die Reflexion an der Vorderfläche des Holzes macht sich also bemerkbar, aber nur in so schwachem Maasse, dass wir bei Anwendung der Blechwand, wobei den an letzterer reflectirten Strahlen weitaus die überwiegende Intensität zukommt, eine störende Einwirkung nicht zu befürchten haben.

Eine naheliegende Controlle der Werthe für λ_1 und λ_2 ist durch folgende Versuche möglich. Wenn wir für λ_1 den Werth 38 cm annehmen und vor die Blechwand jetzt eine 19 cm dicke Holzschicht mit horizontaler Faser bringen, so entfällt in dieselbe eine halbe stehende Welle des electrischen Strahles; der Resonator, dicht vor die Holzplatte gebracht, muss also Dunkelheit zeigen. Wird die Dicke der Schickt auf $\frac{3}{4}\lambda_1$, also auf 28,5 cm erhöht, so wird wieder Helligkeit, bei einer Holzdicke von 38 cm wieder Dunkelheit eintreten etc.

Diesen Erwartungen entsprachen die Versuche vollständig. Bei 38 cm Holzdicke war noch ein Minimum zu constatiren; bei weiterer Verdickung der Holzschicht erlosch der Resonator nicht mehr, was auf die Annäherung an den Oscillator und die gleichzeitige Schwächung der von der Blechwand reflectirten, einen verhältnissmässig langen Weg im Holz zurücklegenden Strahlen zurückzuführen ist.

Aehnliche Versuche wurden sodann mit den Holzplatten bei vertical stehender Faser angestellt. Betrug die Dicke der Holzschicht 8 bez. 23 cm, so gab der dicht vor der Holzschicht befindliche Resonator lebhafte Funken. Bei einer Dicke von 16 bez. 31 cm war er dunkel.

Wir sind auf Grund dieser Controllversuche berechtigt, die für λ_1 und λ_2 gefundenen Werthe als näherungsweise richtig anzusehen.

Es liegt nahe, mit ihrer Hülfe noch einige weitere Versuche anzustellen, welche aus der Lehre vom Licht als charakteristisch für doppelbrechende Substanzen bekannt sind.

Wenn ein Plättchen eines doppelbrechenden Krystalls von einem polarisirten Lichtstrahl getroffen wird, dessen Schwingungs-

ebene den Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen im Plättchen halbirt, und wenn letzteres eine solche Dicke besitzt, dass die zwei durch Zerlegung entstehenden Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge im Krystall erfahren, so erscheint das Plättchen zwischen parallel gestellten Nicols dunkel.

Wenn der entsprechende electrische Versuch mit einer Holzschicht zwischen parallel gestellten Hohlspiegeln ausgeführt wird, ist der Umstand zu beachten, dass die zwei durch Doppelbrechung in Holz entstehenden Strahlen ungleiche Intensität besitzen. Dieselben können also, auch wenn ihnen eine halbe Wellenlänge Gangunterschied zukommt, zunächst sich im zweiten Spiegel nicht vollständig auslöschen. Eine gegenseitige Schwächung derselben wird aber jedenfalls eintreten; und es wird möglich sein, die beiden Componenten, welche in den secundären Spiegel entfallen, dadurch auf gleiche Intensität und zur vollständigen Vernichtung zu bringen, dass der Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des ankommenden Strahles und der Faserrichtung des Holzes verkleinert wird. Dadurch wird bewirkt, dass vom ankommenden Strahl in dem Holz nach dessen Faserrichtung, welcher die stärkere Absorption zukommt, eine entsprechend grössere Componente entfällt.

Hr. Righi stellt in § 42 seiner Abhandlung bei der Beschreibung der Herstellung einer Viertelundulationsplatte aus Holz eine ähnliche Betrachtung an. Damit ein circular polarisirter Strahl die Platte verliess, war nöthig, dass die Schwingungsrichtung des ankommenden Strahles mit der Holzfaser einen Winkel von ca. 22° bildete.

Zunächst ist die Dicke δ einer Tannenholzschicht zu ermitteln, in welcher der erwähnte Gangunterschied von einer halben Wellenlänge eintritt. Man hat zur Bestimmung von δ die Angaben

$$\delta = x \,.\, \lambda_1 = (x + \tfrac{1}{2})\,\lambda_2 \,,$$

wo x diejenige Zahl von Wellenlängen bedeutet, welche für einen senkrecht zur Faser schwingenden Strahl auf eine Holzschicht von der Dicke δ entfallen. Unter Zugrundelegung der für λ_1 und λ_2 gefundenen Werthe ergiebt sich

$$\delta = 83 \text{ cm}.$$

Eine Holzschicht von dieser Dicke[1]) wurde zwischen die zunächst gekreuzten Hohlspiegel so eingeschaltet, dass die Faserrichtung des Holzes den Winkel zwischen den Brennlinien der Hohlspiegel halbirte. Bei dieser Anordnung trat sehr lebhaftes Funkenspiel im Mikrometer ein. Wurde der secundäre Spiegel aus der horizontalen in die verticale Stellung übergeführt, sodass die zwei Spiegel jetzt parallel standen, so war der Funkenstrom bei unveränderter Einstellung des Mikrometers nur noch ein sehr schwacher, während Zurückdrehen des Spiegels in die horizontale Stellung die Funken sofort wieder sehr lebhaft werden liess.

Dieses Versuchsergebniss ist dasjenige, welches wir erwarten mussten. Falls die Holzplatte wirklich einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge bewirkt, müssen zwischen gekreuzten Hohlspiegeln die zwei durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen sich in ihrer Wirkung auf das Mikrometer unterstützen.

Es war nun noch diejenige Orientirung der Holzschicht zwischen parallel gestellten Spiegeln zu suchen, bei welcher die Funken im Mikrometer ganz erlöschen. Ich erreichte letzteres am vollständigsten, wenn ich der Faserrichtung des Holzes eine Abweichung von ca. 28° von der Schwingungsrichtung des ankommenden Strahles gab. Diese Winkelgrösse ist von dem von Hrn. Righi angegebenen Betrag von 22° nur wenig verschieden.

War die Holzschicht mit dieser Orientirung gegen den ankommenden Strahl zunächst zwischen die gekreuzten Hohlspiegel eingeschaltet, so war die Funkenstrecke wieder lebhaft erhellt, bei Parallelstellung der Spiegel dagegen vollständig dunkel. Eine Verminderung der Schichtdicke auf 70 cm und eine Vermehrung derselben auf 100 cm liess die Funken bei Parallelstellung der Spiegel wieder auftreten.

Bei diesen Versuchen konnte der secundäre Spiegel mit Vortheil auch durch den früher benutzten Spiegelglasresonator ersetzt werden; der Erfolg war der entsprechende.

Schliesslich wurde die Holzschicht noch auf die halbe Dicke, nämlich 42 cm, reducirt; alsdann erfahren die beiden

1) Um dieselbe herzustellen, mussten ausser Tannenholz auch noch andere Holzarten (Buchen- und Ahornholz) verwendet werden.

durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen einen Gangunterschied von einer viertel Wellenlänge, aus der Platte wird also ein elliptisch bez. circular polarisirter Strahl austreten. Auch diese Angaben wurden durch entsprechende Versuche, welche sich bequem mittels des Spiegelglasresonators anstellen liessen, bestätigt; der Resonator ergab, falls der Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des ankommenden Strahles mit der Holzfaser den Betrag von 28° hatte, in jeder Lage Funken von merklich gleicher Intensität.

Wir leiten jetzt noch die zwei dem Tannenholz zukommenden auf Luft bezogenen Hauptbrechungsexponenten n_1 und n_2 ab, für welche die Angaben gelten

$$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{66{,}0}{37{,}7} = 1{,}75\,,$$

$$n_2 = \frac{\lambda}{\lambda_2} = \frac{66{,}0}{30{,}7} = 2{,}15.$$

Diese Zahlen können natürlich nur als annäherungsweise gültige angesehen werden; einerseits kommt der benutzten Methode eine weitgehende Genauigkeit nicht zu, andererseits waren auch die verwendeten Platten in ihrer Structur nicht vollkommen gleichartig. Es lässt sich bei so grossen Holzmassen nicht vermeiden, dass der Parallelismus der Fasern vielfach, namentlich durch Astansätze, gestört ist.

§ 4. Doppelbrechung in künstlich hergestellten Medien von anisotropem Charakter.

Auf sehr einfache Weise lässt sich ein solches Medium herstellen aus einem Hertz'schen Gitter durch Vergrösserung des Abstandes der parallelen Drähte. Ich hatte zufällig bemerkt, dass von einem solchen Gitter, in welchem wie bei Hertz der Abstand der Drähte 3 cm betrug, electrische Schwingungen, die mit der Drahtrichtung parallel waren, in ganz schwachem Maasse noch durchgelassen wurden, falls die Hohlspiegel nur eine geringe Entfernung besassen. Wenn nämlich die letzteren mit verticalen Brennlinien auf 50 cm einander genähert wurden, während die Drahtrichtung im Gitter ebenfalls vertical war, und wenn das Funkenmikrometer sehr empfindlich eingestellt wurde, so war ein ganz schwacher Funkenstrom an ihm wahrnehmbar.

Es wurden nun eine Anzahl weiterer Gitter mit veränderten Drahtdistanzen hergestellt. Die Gitter waren alle in schmale achteckige Rahmen gespannt, welche mit den früher verwendeten Holzplatten congruent waren. Betrug die Drahtdistanz 5 bez. 7 cm, so wurde von den ankommenden mit der Drahtrichtung parallelen electrischen Schwingungen schon ein etwas grösserer Bruchtheil durchgelassen. Dieselben Gitter lieferten, wenn sie zwischen die gekreuzetn Hohlspiegel so eingeschaltet wurden, dass die Drahtrichtung den Winkel zwischen den Brennlinien halbirte, einen kräftigen Funkenstrom.

Im Interesse der Kürze des Ausdrucks wollen wir im Folgenden diese Anordnung, wo zwischen gekreuzten Hohlspiegeln ein doppelbrechendes Medium so eingeschaltet ist, dass die zwei Schwingungsrichtungen in demselben die Winkel zwischen den Brennlinien der Spiegel halbiren, den Grundversuch der Doppelbrechung nennen.

In einem andern Gitter betrug die Drahtdistanz 10 cm. Dieses liess, wenn Brennlinien und Drahtrichtung vertical waren, von den ankommenden Schwingungen so viel hindurch, dass die Funkenstrecke des empfangenden Spiegels ziemlich lebhaft erhellt war; wurde das Gitter um 90° gedreht, so war der Funkenstrom ein noch intensiverer. Der Grundversuch der Doppelbrechung gelang mit diesem Gitter sehr deutlich.

Dieses Gitter ist also als ein künstlich hergestelltes doppelbrechendes Medium zu bezeichnen. Der anisotrope Charakter, welcher einer solchen Anordnung zukommt, wurde schon früher von Hrn. v. Bezold[1]) anlässlich seiner Untersuchungen über die Gestalt der Lichtenberg'schen Figuren auf Platten aus verschiedenen Substanzen erkannt; er fand, dass wenn auf die Rückseite einer Hartgummiplatte schmale parallele Stanniolstreifen[2]) in gleichen Abständen geklebt wurden, auf der Vorderseite die Lichtenberg'schen Figuren elliptische Gestalt zeigen.

Es wurde nun ein Gitter mit der Drahtdistanz 14 cm dadurch hergestellt, dass in dem früher benutzten, in welchem

1) W. v. Bezold, Wied. Ann. **54.** p. 753. 1895 und Pogg. Ann. **144.** p. 362. 1871.

2) Dieselben Wirkungen wie mit Drahtgittern habe ich auch erhalten, wenn auf ein Achteck aus Pappe schmale parallele Stanniolstreifen in gleichen Abständen aufgeklebt werden.

die Distanz 7 cm betrug, je die abwechselnden Drähte herausgenommen wurden. Jetzt war der Unterschied zwischen den Intensitäten der durchgelassenen Strahlen in den zwei Hauptstellungen des Gitters nur noch ein kleiner, so dass der Grundversuch nur noch einen sehr schwachen Funkenstrom lieferte.

Es war noch zu untersuchen, bei welcher Drahtdistanz keine Funken mehr in der Stellung des Grundversuchs erhalten würden, und es zeigte sich, dass dies bei der Distanz 20 cm der Fall war. Die Funken, welche bei den zwei Hauptstellungen des Gitters zwischen parallelen Spiegeln auftraten, waren jetzt nur sehr wenig verschieden; sie schienen allerdings dann immer noch etwas stärker zu sein, wenn die Richtung der ankommenden Schwingungen senkrecht zur Drahtrichtung stand. Aber der Intensitätsunterschied war so gering, dass er in der Stellung des Grundversuchs Funken im Mikrometer nicht mehr zu Stand kommen liess. — Bei sämmtlichen vorerwähnten Versuchen betrug die Spiegeldistanz 1 m.

Wir erkennen, dass die Gitter mit 3 bez. 20 cm Drahtdistanz in gewissem Sinn entgegengesetzte Fälle vorstellen; die erstere Distanz liefert möglichst grossen Unterschied in der Intensität der in den zwei Hauptstellungen des Gitters durchgelassenen Strahlen, bei letzterer Distanz ist die Intensität angenähert die gleiche. Ist die Distanz eine mittlere, so hat man Doppelbrechungserscheinungen mit ungleicher Intensität der durchgehenden Strahlen.

Den umgekehrten Weg, den wir in vorstehender Betrachtung gegangen sind, schlug Hertz seinerzeit ein, als es ihm darauf ankam, ein Gitter zu construiren, welches, dem Turmalin vergleichbar, Strahlen, die nach bestimmter Richtung schwingen, auslöscht.

In Kürze möge noch erwähnt werden, dass ich noch auf eine andre Weise, unter Anwendung von geschichtetem Papier, ein Medium mit doppelbrechendem Charakter herstellen konnte.

Zwischen die vertical gestellten Hohlspiegel wurde eine ca. 35 cm dicke Wand von Zeitungen mit horizontaler Schichtung aufgebaut. Durch diese Papiermasse drang der electrische Strahl kräftig hindurch; dasselbe war der Fall, wenn die Wand

mit verticaler Schichtung eingeschaltet war. Um leichte Beweglichkeit der Papiermasse zu ermöglichen, wurde eine achteckige hölzerne Fassung hergestellt, in welche die Zeitungsschichten eingelegt wurden. Auch hier betrug der Abstand zweier paralleler Seiten des Achtecks 60 cm. Mittelst dieser Fassung konnte der Grundversuch der Doppelbrechung leicht mit der Papiermasse ausgeführt werden und lieferte einen kräftigen Funkenstrom.

Die Versuche über Doppelbrechung electrischer Strahlen in künstlich hergestellten Medien von anisotropem Character sind gewiss einer weitern Ausdehnung fähig, wie dies auch Hr. von Bezold[1]) und Hr. Righi[2]) betont haben, uud stellen lohnende Ergebnisse in Aussicht; ich beabsichtige, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Hohenheim, Phys. Cabinet, 1. Sept. 1895.

---

1) W. v. Bezold, Wied. Ann. 54. p. 754. 1895.
2) A. Righi, l. c. p. 579.

7. *Ueber bewegliche Lichterscheinungen in verdünnten Gasen, verursacht durch electrische Schwingungen; von J. Elster und H. Geitel.* [1])

Bei Gelegenheit von Versuchen über Kathodenstrahlen, bei denen ein Hochspannungstransformator an Stelle des Inductoriums verwendet wurde, beobachteten wir in einem Lenard'schen Rohre [2]) eine eigenthümliche Entladungserscheinung, deren Natur wir durch eine Reihe von Versuchen aufzudecken strebten.

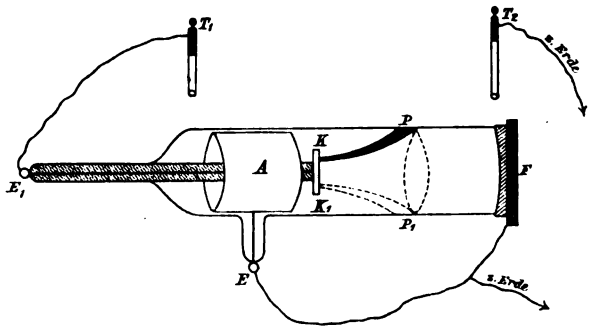


Fig. 1.

Zur Transformation des Wechselstromes eines grossen Inductoriums von ca. 18 cm maximaler Schlagweite benutzten wir die von Tuma [3]) angegebene Anordnung; die Entladung des angeschlossenen Condensators von grosser Capacität ging zwischen zwei verstellbaren Zinkspitzen [4]) vor sich, deren Ent-

1) Bewegliche Lichtbänder und Büschel im Vacuum sind, wie uns erst bei Abfassung der vorliegenden Mittheilung bekannt wurde (vgl. Martin, Tesla's Untersuchungen etc., übersetzt von Maser, p. 132 und p. 225 ff. Halle 1895), schon von Tesla untersucht und beschrieben, doch hielten wir die folgende kurze Darstellung unserer Versuche nicht für überflüssig wegen der Einfachheit der Anordnung und der Schlüsse, die sich aus ihnen auf die Natur der beweglichen Entladung ziehen lassen.

2) Vgl. P. Lenard, Wied. Ann. **51.** Taf. IV. Fig. 1.

3) J. Tuma, Wien. Ber. **102.** Abth. IIa. p. 1352. 1894.

4) Vgl. Himstedt, Wied. Ann. **52.** p. 475. 1894.

fernung bei den zu beschreibenden Versuchen nur $^1/_2$ bis 1 mm betrug. (Bei grösseren Entfernungen setzt man das Entladungsrohr der Gefahr des Durchschlagenwerdens aus). Als wir die Aluminiumscheibe K (Fig. 1) des Lenard'schen Entladungsrohres mit dem einen Pole T_1 des Transformators verbanden, während wir den anderen Pol T_2, sowie die cylindrische Electrode A und die Metallkappe F zur Erde ableiteten, beobachteten wir bei einem Drucke von etwa 1 mm folgende Erscheinung:

Von der Electrode K ging ein feiner nach oben gekrümmter Lichtfaden KP aus, der sowohl dort, wo er auf der Metallscheibe ansetzte, als auch dort, wo er die Glaswand traf, lebhafte Phosphorescenz hervorrief. Der Phosphorescenzfleck auf der (oxydirten) Aluminiumscheibe hatte eine bläulichweisse, der am Glase die bekannte grüne Färbung. Beide Flecke gewannen mit zunehmender Verdünnung des Gases an Glanz, während der zwischen ihnen ausgespannten Lichtfaden immer mehr an Leuchtkraft verlor und bei den höchsten erreichbaren Verdünnungen fast ganz verschwand. Man gewann so den Eindruck, als ginge von der Platte K ein feiner nach oben gekrümmter Kathodenstrahl aus. Näherte man diesem Gebilde von obenher einen zur Erde abgeleiteten Körper, etwa die Hand, so sprang der Lichtfaden bei genügender Annäherung (15—20 cm vom Glasrohr) in die Lage $K_1 P_1$ (in der Figur punktirt gezeichnet) über. Bei langsamer Herumführung der Hand nahm der Phosphorescenzfleck P nacheinander die durch den punktirten Kreis PP' angedeuteten Lagen auf der Glaswand ein. Der Lichtfaden KP wurde also von dem angenäherten Leiter stets zur gegenüberliegenden Wand des Entladungsrohres gedrängt, erfuhr mithin durch den genäherten Leiter eine Abstossung. Isolirte Leiter wirkten auch, aber weit weniger kräftig, Dielectrica waren unwirksam. Die Krümmung des Fadens nach oben wurde offenbar dadurch bedingt, dass das Entladungsrohr der Platte des Experimentirtisches

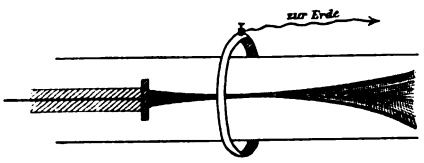


Fig. 2.

ziemlich nahe war. Der Einfluss dieser Platte liess sich dadurch eliminiren, dass senkrecht zur Axe des Rohres ein zur Erde abgeleiteter, das Rohr umschliessender Metallring angebracht wurde. Alsdann rückte der Phosphorescenzfleck in die Mitte der Platte *K*, der Lichtfaden nahm, ohne seine Empfindlichkeit gegenüber von aussen genäherten Leitern zu verlieren, die in Fig. 2 gezeichnete Gestalt an.

Um die Erscheinung weiter zu verfolgen, ersetzten wir zunächst das Lenard'sche Rohr durch einen Recipienten von der in Fig. 3 dargestellten Form. Bei diesem entspricht der Aluminiumring *A* dem cylindrischen Bleche des Lenard'schen Apparates; die das Aluminiumfenster tragende Metallkappe

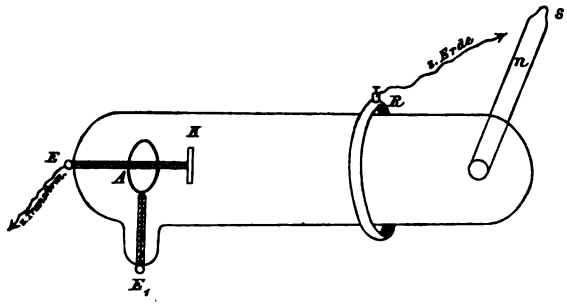


Fig. 3.

ist, weil für die vorliegende Untersuchung zwecklos, in Fortfall gekommen. Das Evacuiren wurde, während die Entladungen des Inductoriums unausgesetzt die Röhre passirten, solange fortgesetzt, bis zwischen den Electroden *E* und E_1 die Funken aussen über das Glas zu schlugen begannen; alsdann wurde der Apparat bei *s* von der Pumpe abgeschmolzen.

Das Ansatzrohr *n* dient als Halter, indem man es in eine Holzklammer festklemmte. Die Schmelzstelle *s* ist der am meisten gefährdete Punkt des Apparates; bei Annäherung leitender Körper bilden sich hier leicht Funken, die das Glas durchschlagen. Der Ring *R*, der übrigens auch durch einen dünnen das Rohr dicht umspannenden, aber noch verschiebbaren ringförmigen Draht ersetzt werden kann, wird in solche Entfernung von *K* gebracht, dass die bewegliche Entladung möglichst intensiv hervortritt. Ihr Auftreten ist von der Entfernung der Leiter *K* und *R* abhängig; bei hohen Verdün-

nungen verschwindet sie ganz, wenn der Ring R der Platte sehr nahe gebracht oder so gestellt wird, dass K in der Ebene von R liegt.

Nachdem wir uns so überzeugt hatten, dass es möglich war, Vacuumröhren anzufertigen, welche die beschriebene Erscheinung *dauernd* zeigen, suchten wir zunächst die Richtung, in der der electrische Strom innerhalb des beweglichen Lichtfadens verläuft, festzulegen. Wir brachten zu dem Ende einen derartigen Recipienten zwischen die Pole eines mit Commutator versehenen Electromagneten.

Aus dem Verhalten der Entladung im magnetischen Felde war Aufschluss in dem angedeuteten Sinne zu erwarten. Denn ist etwa K (Fig. 4) eine Metallplatte von der Kathodenstrahlen normal zur Oberfläche ausgehen, so kommen diese bekanntlich in einem magnetischen Felde nicht zur freien Entwickelung; sie werden ähnlich wie ein einseitig befestigter Stromfaden abgelenkt und erzeugen auf der cylindrischen Glaswand einen durch zwei gegeneinander geneigte Ellipsen begrenzten Phosphorescenzfleck, der je nach der Stellung des Commutators im Stromkreise des Electromagneten die Lage $a\,b$ oder $c\,d$ einnimmt. Das Rohr ist dabei in äquatorialer Lage zu denken.

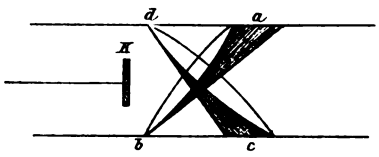


Fig. 4.

Zunächst wurde nun der Ring R so gestellt, dass das in Fig. 2 gezeichnete Entladungsbild auftrat; alsdann wurde der Electromagnet erregt. Es ergab sich hier das Resultat, dass, während die von K ausgehenden Kathodenstrahlen nach oben abgelenkt wurden, der durch den beweglichen Lichtfaden verursachte Phosphorescenzfleck von der Platte K auf die Glaswand nach unten rückte und umgekehrt (vgl. Fig. 5—6). Hierin liegt, dass, während die ersteren von einer Electricitätsbewegung herrühren, für welche K Kathode ist, die bewegliche Entladung ihre Kathode bei C haben muss, dass also beide zusammen die entgegengesetzten Phasen einer electrischen Schwingung darstellen. Die Beweglichkeit der letzteren kann demnach ihren Grund darin haben, dass die zugehörige Kathode keine metallische Niveaufläche, sondern

eine Stelle (es bleibt zunächst noch unentschieden ob der Glaswand oder des Gasraumes) ist, deren Lage durch angenäherte Leiter verschoben werden kann.

Bei den oben beschriebenen Versuchen waren die Entladungen mittels einer metallischen Electrode eingeleitet; wir suchten nun die Verhältnisse dadurch zu vereinfachen, dass wir als Entladungsrohr einen 5 cm weiten und 25 cm langen electrodenlosen Glascylinder mit abgeschliffenen Rändern verwandten, dessen beide Enden durch aufgekittete Spiegelglasplatten verschlossen waren. Die eine dieser Platten berührt eine kugelförmige Electrode K (Fig. 7—10) von ca. 1 cm Durchmesser, die mit dem nicht abgeleiteten Pole des Transformators in leitender Verbindung stand.

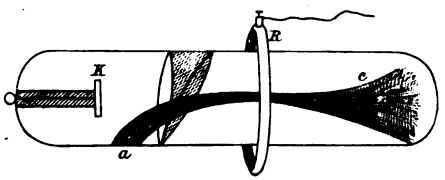


Fig. 5.
Apparat Fig. 3 im magnet. Felde, *vor* dem Umlegen des Commutators.

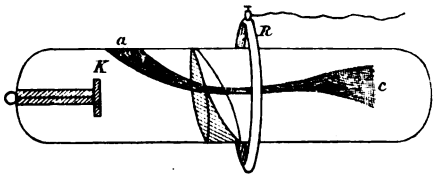


Fig. 6.
Apparat Fig. 3 im magnet. Felde, *nach* dem Umlegen des Commutators.

Bei passend gewählter Entfernung des Ringes R von der Electrode K und bei genügend hohem Vacuum ($^1/_{100}$—$^1/_{1000}$ mm Quecksilberdruck) zeigte sich ausser der Phosphorescenz von g_1 unter dem Einflusse der von g_2 ausgehenoen Kathodenstrahlen bei b (Fig. 7) ein bläulich gefärbter Lichtpinsel, der sich in der Mitte M des Ringes zu einem schmalen Rande zusammenzog, das sich von M bis a etwas erweiterte und im Punkte a auf der Glasplatte g_1 einen intensiv grünen, phosphorescirenden, kreisförmigen Fleck von etwa 1 cm Durchmesser hervorrief.

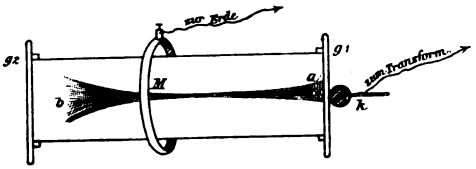


Fig. 7.

Auch hier war das Lichtband *Ma* in hohem Maasse gegen angenäherte Leiter empfindlich; im magnetischen Felde nahm es je nach der Stellung des Commutators im Stromkreise des Electromagneten die in den Fig. 8 und 9 gezeichneten Lagen ein; der Phosphorescenzfleck ist stets mit *a* bezeichnet.

Wir überzeugten uns durch einen directen Versuch an einem zwischen den Polen desselben Electromagneten locker ausgespannten, von einem constanten Strome durchflossenen dünnen Kupferdrahte, dass dieses Lichtband magnetischen Kräften gegenüber sich so verhält, als würde es in der Richtung von *a* nach *b* von einem Strome durchflossen. Während also die durch *K* verursachten Kathodenstrahlen von g_1 nach g_2 gerichtet sind, wie sowohl aus der Phosphorescenz der Platte g_2, als auch aus ihrem Verhalten im magnetischen Felde hervorgeht, verfolgen die in dem beweglichen Lichtbande erzeugten die entgegengesetzte Richtung von *b* nach *a*.

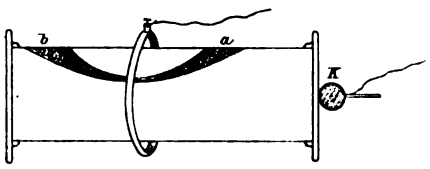


Fig. 8.

Es ergiebt sich also auch hier dasselbe Resultat, wie bei Verwendung von Recipienten mit plattenförmiger Metallelectrode.

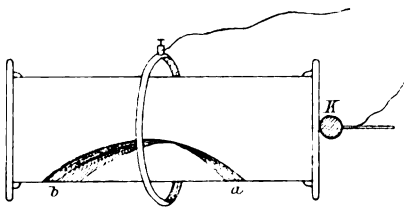


Fig. 9.

Man könnte vermuthen, dass der bewegliche Phosphorescenzfleck verursacht werde von den von *K* ausgegangenen und an der gegenüberliegenden Wand der Röhre reflectirten Kathodenstrahlen. Obgleich das Verhalten der Erscheinung im magnetischen Felde dieser Auffassung widerspricht (in Fig. 5 und 6 erreichen die von *K* ausgehenden Kathodenstrahlen die gegenüberliegende Wand überhaupt nicht), so haben wir doch eine directe Entscheidung herbeigeführt. Wir stellten nämlich in dem electrodenlosen Recipienten Fig. 7 *schräg* zur Cylinderaxe eine elliptische, ebene Glimmerplatte *mn*

auf (Fig. 10), welche die von g_1 ausgehenden Kathodenstrahlen gegen die Wandung des Cylinders reflectiren musste. Das in Fig. 10 wiedergegebene Entladungsbild zeigt deutlich, dass der Lichtfaden *a b nicht* normal zur reflectirenden Ebene steht. Der Phosphorescenzfleck bei *a* kann also nicht durch die Reflexion der von g_1 ausgegangenen Kathodenstrahlen an der Glimmerplatte erklärt werden.

Zugleich lässt sich aus diesem Versuche noch ein anderer Schluss ziehen. Da die den Phosphorescenzfleck *a* erzeugenden Kathodenstrahlen nicht normal zu der Glimmerplatte *m m* stehen (wie es immer der Fall ist, wenn solche Strahlen sich an der Oberfläche von Leitern oder Dielectriken bilden), so ist anzunehmen, dass ihre Ansatzstelle nicht in die Berührungsfläche zwischen dem Glimmer und dem verdünnten Gase fällt. Man wird vielmehr dazu genöthigt, ihre Entstehung in den freien Gasraum hineinzuverlegen, also innerhalb der electrisch schwingenden Gassäule die — noch unbekannten — Bedingungen als erfüllt zu betrachten, an welche die Entstehung der Kathodenstrahlen gebunden ist.

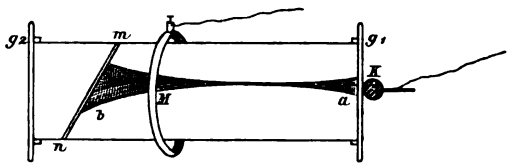


Fig. 10.

Die Gassäule, die durch schnelle electrische Schwingungen zum Leuchten gebracht wird, ist daher zugleich die Quelle für die Kathodenstrahlen und erzeugt deshalb stets da Phosphorescenz, wo sie die Glaswand des Recipienten trifft. Da ihre Lage lediglich durch die Capacitätsverhältnisse des als Condensators aufzufassenden Entladungsrohres bestimmt wird, indem die Entladung immer an der Seite des Rohres verläuft, welche die kleinste Capacität hat, das Entladungspotential also am frühesten erreicht, so ändert sie und mit ihr die in ihr erzeugten Kathodenstrahlen bei jeder eintretenden Capacitätsveränderung, wie sie durch seitliche Annäherung von Leitern bewirkt wird, ihren Ort. Sie weicht dabei stets dem genäherten Leiter aus, da dieser die Capacität der ihm benachbarten Seite der Röhre vergrössert.

Wenn die Deutung der im vorigen geschilderten Erscheinung richtig ist, so würde sie einen weiteren Beleg für die von Hertz, Jaumann [1]), Lenard, E. Wiedemann und Ebert begründete Auffassung von dem Wesen der Kathodenstrahlen geben, nach welcher diese nicht auf abgeschleuderte Electrodenmaterie, sondern auf — dem Lichte verwandte — Bewegungen im Aether zurückzuführen sind.

Wolfenbüttel, im August 1895.

1) Vgl. die inzwischen erschienene Abhandlung über „Longitudinales Licht" Wien. Ber. **104.** Abth. IIa. p. 747.

8. *Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante;* von *E. von Lommel.*

Die in der Ueberschrift angedeuteten wichtigen Fragen habe ich bereits vor 18 Jahren in einer Abhandlung: „Theorie der Absorption und Fluorescenz“ [1]) und später in einem Nachtrag hierzu: „Zur Theorie der Fluorescenz“ [2]) behandelt. Meine damaligen Ausführungen scheinen im allgemeinen unbeachtet geblieben zu sein, bis vor kurzem Hr. Jaumann in seiner Abhandlung: „Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission“ [3]), ohne jene Arbeiten zu kennen, selbständig auf denselben Gedankengang verfiel. Die von Hrn. Jaumann gegebene Zerlegung der gedämpften Schwingung in ein unendliches Continuum von Sinusschwingungen ist mit der von mir in der Gleichung

$$e^{-kt}\sin r\,t = \frac{k}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin(r+z)\,t}{k^2+z^2}\,dz$$

gegebenen vollkommen identisch; auch kommen darin keineswegs, wie Fürst Galitzin [4]) meint, negative Schwingungszahlen vor, da ja, wenn in dem Ausdruck $\sin u\,t$ für eine Sinusschwingung der Factor von t negativ wird, dies, wegen $\sin(-u\,t) = -\sin u\,t = \sin(u\,t + (2n+1)\,\pi)$, bei derselben Schwingungsdauer nur eine Phasenverschiebung um eine ungerade Anzahl von π bedeutet.

1) Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251 ff. 1877.

2) Lommel, Wied. Ann. **25.** p. 643 ff. 1885.

3) Jaumann, Wien. Akad. **103.** 1894; Wied. Ann. **53.** p. 832. 1894, **54.** p. 178. 1895.

4) Fürst Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien, Bulletin de l'Academie Impériale de Sciences de St.-Petersburg, V. 2. p. 397 ff. 1895.

Dass die obige Gleichung mit der Jaumann'schen identisch ist, lässt sich leicht zeigen. Denn setzen wir in dem obigen Integral $r + z = u$, so wird

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(r+z)\,t}{k^2+z^2}\,dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin u\,t}{k^2+(u-r)^2}\,du = \int_{0}^{\infty} \frac{\sin u\,t}{k^2+(u-r)^2}\,du$$

$$+ \int_{-\infty}^{0} \frac{\sin u\,t}{k^2+(u-r)^2}\,du$$

oder, wenn in dem letzten Integral $-u$ statt u gesetzt wird:

$$= \int_{0}^{\infty} \left(\frac{1}{k^2+(u-r)^2} - \frac{1}{k^2+(u+r)^2} \right) \sin u\,t\,du\,.$$

Man hat also

$$e^{-kt} \sin r\,t = \frac{4\,k\,r}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{u}{(k+r^2+u^2)^2 - 4\,r^2\,u^2} \sin u\,t\,du\,,$$

dieselbe Formel wie bei Jaumann. Unsere Gleichung, welche in der einfachsten Weise die Verbreiterung der Spectrallinien, das continuirliche Spectrum und die sogenannte multiple Resonanz bei electrischen Schwingungen erklärt, ist auch identisch mit der zur Erklärung dieser Erscheinungen aufgestellten Gleichung von A. Garbasso [1]).

Die übrigen Einwände, welche Fürst Galitzin [2]) gegen meine Theorie erhebt, scheinen mir ebensowenig stichhaltig zu sein. Ich bezeichnete soeben diese Erklärung der genannten Erscheinungen als die einfachste, weil sie, frei von jeder Hypothese, nur eine Dämpfung der Schwingungen voraussetzt. Die Annahme gedämpfter Schwingungen ist aber keine neue Hypothese, sie ist vielmehr als die allgemeinere Annahme weniger hypothetisch, als die ungedämpfter Schwingungen: diese stellen nur einen idealen Grenzfall vor, der wohl bei keiner der in der Natur vorkommenden Schwingungsbewegungen jemals voll-

1) A. Garbasso, Atti R. Acc. delle Scienze Torino **30.** p. 100 bis 106. 1895.

2) Galitzin, l. c.

kommen erreicht wird. Meine Annahme ferner, dass für den idealen Gaszustand die Dämpfungsconstante $k = 0$ wird, besagt implicite, dass k als eine Function von Druck (P), Volumen (V) und Temperatur (T) anzusehen sei, welche für $PV - RT = 0$, d. h. wenn das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz gilt, verschwindet, nicht aber, wenn die Zustandsgleichung des Körpers eine andere ist. Wie auch bei Emission gedämpfter Schwingungen infolge immer erneuter Anregung ein stationärer gedämpfter Schwingungszustand zu Stande kommen muss, habe ich in der zweiten der oben erwähnten Abhandlungen gezeigt, worauf hiermit verwiesen sei. Der Schluss Galitzin's, dass beim thermischen Gleichgewicht die Lichtschwingungen als ungedämpft betrachtet werden müssen, ist hiernach unrichtig.

Einen Irrthum, den ich damals beging, indem ich, den oben erwähnten Phasenunterschied ausser Acht lassend, die Amplitude der „Hauptschwingung" r als Maximalamplitude in dem durch Dämpfung erzeugten continuirlichen Spectrum annahm, hat Hr. Jaumann [2]) mit Recht hervorgehoben. Das Maximum der Amplitude

$$\frac{4kr}{\pi} \cdot \frac{u}{\sqrt{(k^2 + r^2 + u^2)^2 - 4r^2u^2}}$$

entspricht vielmehr dem positiven Wurzelwerth u der Gleichung

$$u^4 - \frac{2}{3}(r^2 - k^2)u^2 - \frac{1}{3}(r^2 + k^2)^2 = 0,$$

oder wenn man der Theorie gemäss

$$r^2 = p^2 - k^2$$

setzt, wo p der Schwingungszahl der ungedämpften Schwingung proportional ist (die Schwingungszahl selbst ist $p : 2\pi$), der Gleichung

$$u^4 - \frac{2}{3}(p^2 - 2k^2)u^2 - \frac{1}{3}p^4 = 0.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Dämpfungsconstante

$$k = \frac{1}{2u}\sqrt{(p^2 + 3u^2)(p^2 - u^2)},$$

ausgedrückt durch die Schwingungszahl $(p/2\pi)$ der unge-

1) Jaumann, Wied. Ann. **54.** p. 178. 1895.

dämpften Schwingung, und diejenige $(u/2\pi)$, welche dem Maximum der Lichtstärke in dem unter Dämpfung ausgestrahlten Emissionsspectrum entspricht.

Nun gibt, nach meiner Theorie, bei den Fluorescenzerscheinungen, die ich als „Fluorescenz erster Art" bezeichnet habe, die dunkelste Stelle im Absorptionsspectrum die Lage der ungedämpften Eigenschwingung der fluorescirenden Substanz an, und das Fluorescenzlicht ist die zu dieser Absorption gehörige gedämpfte Lichtemission.

Um die Dämpfungconstanten dieser Substanzen berechnen zu können, braucht man also nur die Schwingungszahlen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Wellenlängen, einerseits des Absorptionsmaximums, andererseits des Intensitätsmaximums im Spectrum der Fluorescenzlichts zu ermitteln.

Die Bestimmung von Dämpfungsconstanten (Widerstandscoefficienten) auf diesem Wege wurde schon vor 13 Jahren auf meine Anregung hin von Hrn. Ernst Linhardt in seiner Dissertation: „Ueber Fluorescenz erster Art" [1]) durchgeführt, indem jene Wellenlängen für eine Reihe fluorescirender Körper mittels Gitters gemessen wurden. Bezüglich der Ausführung der Messungen verweise ich auf die Originalabhandlung.

Bei der Berechnung der Dämpfungsconstante wurde jedoch infolge des oben signalisirten Irrthums das Maximum des Fluorescenzlichtes als der gedämpften Hauptschwingung r entsprechend angesehen; die gefundenen relativen, auf den des Chlorophylls als Einheit bezogenen Werthe sind deshalb durchaus etwas zu gross ausgefallen.

Wir berechnen daher jetzt die *absoluten* Werthe der Dämpfungsconstanten k aus demselben vorliegenden Beobachtungsmaterial nach der obigen richtigen Formel, welche, wenn die Wellenlängen λ_0 des Absorptionsmaximums und λ_1 des Fluorescenzmaximums mittels der Beziehungen

$$p = \frac{2\pi r}{\lambda_0}, \qquad u = \frac{2\pi r}{\lambda_1}$$

eingeführt werden, wo r die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether bedeutet, wie folgt sich umgestaltet:

$$k = \frac{\pi r}{\lambda_0^2 \lambda_1} \sqrt{(\lambda_1^2 + 3\lambda_0^2)(\lambda_1^2 - \lambda_0^2)}$$

1) E. Linhardt, Erlanger Sitzungsber. **14**. p. 128. 1882.

Wir erhalten dann für folgende fluorescirende Substanzen, nach den aufsteigenden Grössen der Dämpfungsconstante k geordnet:

	λ_1	λ_0	$k = 10^{13} . \sec^{-1} \times$
	mm	mm	
Chamaeleingrün	0,000640	0,000634	40,7
Chlorophyll	0,000672	0,000665	40,9
Chamaeleinblau	0,000576	0,000569	51,7
Nigrosin	0,000581	0,000573	54,6
Chamaeleinroth	0,000575	0,000567	55,5
Resorcinblau	0,000624	0,000612	60,4
Resorcinroth	0,000595	0,000584	62.1
Fluoranilin	0,000571	0,000559	70,8
Naphthalinroth	0,000593	0,000571	89,8
Safrosin	0,000552	0,000533	92,8
Brasilëin mit Soda	0,000570	0,000546	100,2
Purpurin in Aether	0,000544	0,000522	102,7
Purpurin in Alaun	0,000572	0,000546	104,2
Eosin	0,000543	0,000518	110,5
Fluorescëin	0,000517	0,000495	111,2
Methyleosinkalium	0,000566	0,000535	116,7
Uranglas	0,000535	0,000497	143,0

Diese Dämpfungsconstanten für flüssige und feste Körper sind grösser als die für gasförmige Körper (Magnesiumdampf und Leuchtgas) durch andere Betrachtungen von Jaumann abgeleiteten, jedoch von derselben Grössenordnung.

München, im August 1895.

9. *Zwei allgemeine Sätze über Fraunhofer'sche Beugungserscheinungen; von R. Straubel.*

Für die wichtige Klasse der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen ist eine Anzahl allgemeiner Sätze bekannt, die man dem Astronomen Bridge zuschreibt. Ein Theil derselben bezieht sich auf den Zusammenhang zwischen den Dimensionen der Beugungserscheinungen, Oeffnungen und Wellenlängen des benutzten Lichtes; die übrigen handeln von dem Einfluss der Lage der Oeffnung, sowie von den Erscheinungen, die durch Gruppen gleicher und gleichliegender Oeffnungen hervorgebracht werden.

In dem Folgenden werden zwei weitere allgemeine Sätze gegeben, von denen der erstere eine Symmetrieeigenschaft der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen ausspricht, der zweite von der Zusammensetzung dieser aus einfacheren Elementen handelt.

Es werde nun zunächst eine Bezeichnungsweise eingeführt, von der im Folgenden Gebrauch gemacht werden wird. Wir wollen „*Mittelpunktsfigur*" die Lichtvertheilung in einer Ebene dann nennen, wenn ein Punkt — der Mittelpunkt — von der Art vorhanden ist, dass auf jeder durch ihn gelegten geraden Linie in gleichen Abständen auf jeder Seite die gleiche Intensität herrscht. Ist dieser Punkt z. B. Anfangspunkt eines geradlinigen Coordinatensystems (X, Y), so müssen die Punkte x, y und $-x, -y$ gleiche Intensität besitzen. Klappe ich eine solche Lichtvertheilung um zwei beliebige, durch den Mittelpunkt gehende, zu einander senkrecht stehende Axen um, so wird die entstehende Lichtvertheilung mit der ursprünglichen vollständig zusammenfallen. Drehe ich ferner eine beliebige Hälfte einer solchen Figur, die von einer durch den Mittelpunkt gehenden Gerade begrenzt ist, um den Mittelpunkt um 180°, so muss dieselbe ebenfalls mit der anderen Hälfte zusammenfallen.

Unter Anwendung dieser Bezeichnungsweise lässt sich dann der erste Satz folgendermaassen formuliren: „Jede von einer

ausdehnungslosen Lichtquelle und einer *beliebigen* Oeffnung hervorgebrachte Fraunhofer'sche Beugungsfigur ist eine Mittelpunktsfigur, deren Mittelpunkt das Centrum der Welle ist." — Ist die Oeffnung eine Symmetriefigur, so folgt sofort der Zusatz:

„Besitzt die Oeffnungsfigur n Symmetrieaxen, so besitzt die Beugungsfigur deren $2n$, nämlich die n der Oeffnung und n auf jenen senkrechte, die sämmtlich durch den Mittelpunkt der Welle gehen."

Natürlich können diese Axen paarweise zusammenfallen; handelt es sich z. B. um die Beugungsfigur eines regelmässigen n-Eckes, so werden bei einer geraden Seitenzahl je zwei zusammenfallen und demnach nur n Symmetrieaxen im Beugungsbilde vorhanden sein, während bei einem ungeradzahligen n-Eck thatsächlich $2n$ existiren.

Der Beweis dieser Sätze ergiebt sich ohne weiteres aus den Grundformeln für die Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen.

Sind X, Y, o die rechtwinklig-geradlinigen Coordinaten des Wellenmittelpunktes, x, y, o die des betrachteten „Bildpunktes", ferner ξ, η. ζ die Coordinaten eines Punktes der Oeffnung, so ist, wenn schliesslich e den Radius der Welle, λ und Θ Wellenlänge und Schwingungsdauer des benutzten Lichtes bedeutet, die Vibrationsgeschwindigkeit im Punkte x, y, o proportional dem über die Oeffnung zu erstreckenden Integral:

$$\frac{1}{\lambda}\int\int \frac{d\xi\, d\eta}{e^2} \sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} + \frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta}{e}\right)$$

Die Lichtintensität ergiebt sich hieraus proportional zu:

$$C^2 + S^2,$$

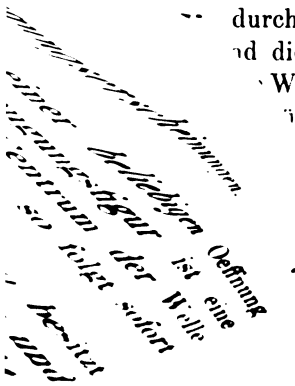
wo

$$\begin{matrix} C \\ S \end{matrix} = \int\int \frac{d\xi\, d\eta}{e^2} \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix}\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta}{e}\right)$$

und der angeführte Satz folgt einfach daraus, dass durch Substitution von $-(x-X)$ und $-(y-Y)$ an Stelle von $+(x-X)$ $+(y-Y)$ der Intensitätsausdruck ungeändert bleibt. [1])

1) Den vorliegenden Satz habe ich bereits an anderem Orte gegeben („Ueber die Berechnung der Fraunhofer'schen Bewegungserscheinungen durch Randintegrale mit besonderer Berücksichtigung der Theorie der

Ergänzung der Oeffnung zur Mittelpunktsfigur ist willkürlich, als der Mittelpunkt vollständig bedurch die Bedingung beschränkt ist, dass die d die hinzugefügte Oeffnung sich nicht über-



Wahl des Mittelpunktes ist allerdings auch inltig, als von derselben der Grad der Einscomponenten abhängt; habe ich z. B. gerade Linien vorkommen, so werde nsitätscomponenten dann erhalten, f der Mitte einer der vorhandenen der resultirenden Oeffnung die ers ist es mit der relativen ngen passirenden Lichtes; onenten vollständig willnheit der Erscheinung von Verzögerungen sind z. B. oft 0

§ 4.

Deutsche Beweis des Satzes ist wiederum sehr Der Ausdruck für die durch eine beliebige Oeffnung hervorgebrachte Vibrationsgeschwindigkeit im Punkte x, y, o ist mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen:

$$s_1 = \frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\, d\eta_1}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} + \frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\cdot\frac{\eta_1}{e} + \delta_1\right).$$

wo K und δ_1 Constanten bedeuten.

Füge ich zur Oeffnung O_1 die sie zur Mittelpunktfigur ergänzende O_2 hinzu und bezeichne die Coordinaten des dem Punkte ξ_1, η_1 entsprechenden Punktes mit ξ_2, η_2, so ist, falls die relative Gangdifferenz des die beiden Oeffnungen passirenden Lichtes zu $\delta_2 - \delta_1$ angenommen wird, zu s_1 der Ausdruck

$$s_2 = \frac{K}{\lambda}\int\int_{O_2}\frac{d\xi_2\, d\eta_2}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} + \frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_2}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_2}{e} + \delta_2\right)$$

hinzuzufügen, um die resultirende Vibrationsgeschwindigkeit im Punkte x, y zu erhalten. Bezeichnet man die Coordinaten des Mittelpunktes mit α, β, so nimmt wegen $\xi_1 + \xi_2 = 2\alpha$, $\eta_1 + \eta_2 = 2\beta$ s_2 die Gestalt:

Der zweite Satz bezieht sich auf die Zusammensetzung der Beugungserscheinungen aus einfacheren Elementen.

Es ist leicht zu ersehen, dass ein beträchtlicher Theil der Complication dieser Erscheinungen darin seinen Grund hat, dass die Lichtintensität sich additiv aus zwei Quadraten, die in gewissem Grade willkürlich sind, zusammensetzt. Jede einzelne der Intensitätscomponenten (C^2 und S^2) hat schon aus dem Grunde einen viel übersichtlicheren Verlauf, weil sie im allgemeinen Null*linien* besitzt, während die resultirende Intensität nur in einzelnen Punkten, nämlich den Schnittpunkten der beiden Systeme von Nulllinien verschwindet. Die grössere *Uebersichtlichkeit* und vor allem der *markirtere* Charakter, der ebenfalls eine Folge der Nulllinien ist, überrascht in allen den Fällen, wo infolge der Oeffnungsgestalt überhaupt nur *eine* Componente auftritt. Wie leicht aus den Grundformeln ersehen werden kann, ist dies unter anderen immer dann der Fall, wenn die Oeffnung selbst eine Mittelpunktsfigur ist, also z. B. bei der Ellipse, dem Parallelogramm etc.

Im allgemeinen Falle ist es nun möglich, eine Schaar Intensitätscomponenten *physisch zu realisiren*, dass durch Superposition je zweier die resultirende Beugungserscheinung erhalten wird; es ist also mit anderen Worten möglich, Componenten *getrennt darzustellen* und einzeln experimentell zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke hat man nur nöthig, die betreffende Oeffnung zur Mittelpunktsfigur zu ergänzen, d. h. eine der ursprünglichen Oeffnung gleiche um zwei zu einander senkrechte Axen umgeklappte hinzufügen, und das die beiden Oeffnungen passirende Licht willkürlich gegeneinander zu verzögern, jedoch so, dass für je zwei zusammengehörige Componenten der *Verzögerungsunterschied* $\lambda/2$ oder ein ungerades Vielfaches dieser Grösse beträgt.

Beugung im Heliometer", Jena 1888; vgl. Beibl. **14.** p. 519. 1890; Fortschr. (2) **44.** p. 20. 1888) und nur deshalb hier reproducirt, weil derselbe einerseits durch seine Einfachheit und Allgemeinheit ein gewisses Interesse besitzt, und andererseits zum Zwecke der Prioritätsreclamation gegenüber den Hrn. Scheiner und Hirayama. („Photographische Aufnahmen Fraunhofer'scher Beugungsfiguren, Abh. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Anhang 1894.)

Die Ergänzung der Oeffnung zur Mittelpunktsfigur ist insofern sehr willkürlich, als der Mittelpunkt vollständig beliebig und nur durch die Bedingung beschränkt ist, dass die ursprüngliche und die hinzugefügte Oeffnung sich nicht überdecken dürfen. Die Wahl des Mittelpunktes ist allerdings auch insofern nicht gleichgültig, als von derselben der Grad der Einfachheit der Intensitätscomponenten abhängt; habe ich z. B. eine Oeffnung, bei der gerade Linien vorkommen, so werde ich besonders einfache Intensitätscomponenten dann erhalten, wenn ich den Mittelpunkt auf der Mitte einer der vorhandenen Seiten wähle und dadurch in der resultirenden Oeffnung die eine Seite beseitige. Nicht anders ist es mit der relativen Verzögerung des die beiden Oeffnungen passirenden Lichtes; obwohl auch diese für eine der Componenten vollständig willkürlich ist, hängt doch die Einfachheit der Erscheinung von ihrer Wahl ab. Geeignete Verzögerungen sind z. B. oft 0 und $\lambda/2$, $\lambda/4$ und $3\lambda/4$.

Der theoretische Beweis des Satzes ist wiederum sehr einfach. Der Ausdruck für die durch eine beliebige Oeffnung (O_1) hervorgebrachte Vibrationsgeschwindigkeit im Punkte x, y, o ist mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen:

$$s_1 = \frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\, d\eta_1}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} + \frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\cdot\frac{\eta_1}{e} + \delta_1\right).$$

wo K und δ_1 Constanten bedeuten.

Füge ich zur Oeffnung O_1 die sie zur Mittelpunktfigur ergänzende O_2 hinzu und bezeichne die Coordinaten des dem Punkte ξ_1, η_1 entsprechenden Punktes mit ξ_2, η_2, so ist, falls die relative Gangdifferenz des die beiden Oeffnungen passirenden Lichtes zu $\delta_2 - \delta_1$ angenommen wird, zu s_1 der Ausdruck

$$s_2 = \frac{K}{\lambda}\int\int_{O_2}\frac{d\xi_2\, d\eta_2}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} + \frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_2}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_2}{e} + \delta_2\right)$$

hinzuzufügen, um die resultirende Vibrationsgeschwindigkeit im Punkte x, y zu erhalten. Bezeichnet man die Coordinaten des Mittelpunktes mit α, β, so nimmt wegen $\xi_1 + \xi_2 = 2\alpha$, $\eta_1 + \eta_2 = 2\beta$ s_2 die Gestalt:

$$\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta}-\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e}-\frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_1}{e}+\delta_2+\delta'\right)$$

an, wo

$$\delta'=\frac{x-X}{\lambda}\frac{2\alpha}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{2\beta}{e}.$$

und die Integration ebenfalls über O_1 zu erstrecken ist. s_1+s_2 lässt sich nun in bekannter Weise auf die Form

$$2\sin 2\pi\left(\frac{t}{\Theta}+\frac{\delta_1+\delta_2+\delta'}{2}\right)\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\cos 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_1}{e}+\frac{\delta_1-\delta_2-\delta'}{2}\right)$$

und daraus ergiebt sich zunächst der Satz:

„Ist die Oeffnung eine Mittelpunktsfigur und sind zwei beliebige Hälften um einen beliebigen, aber constanten Betrag gegen einander verzögert, so besitzt die Beugungserscheinung stets nur eine Intensitätscomponente, nämlich

$$J_1=2\left\{\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\cos 2\pi(\div)\right\}^2.$$

Setze ich weiter an Stelle von

$$\delta_1-\delta_2,\ \delta_1-\delta_2+(2n-1)\frac{1}{2},$$

wo n eine beliebige ganze Zahl bedeutet, d. h. ändere ich die relative Verzögerung des die Oeffnungen passirenden Lichtes um eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen, so wird die Intensitätscomponente

$$J_1\ \text{zu}\ J_2=2\left\{\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\sin 2\pi(\div)(-1)^n\right\}^2$$

Die Addition von S_1 und S_2 ergiebt bis auf den Factor 4. dessen Entstehen ohne weiteres einzusehen ist, den Intensitätsausdruck für die zur Oeffnung O_1 gehörige Fraunhofer'sche Beugungsfigur, nämlich

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\cos 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_1}{e}\right)\right\}^2$$

$$+\frac{1}{2}\left\{\frac{K}{\lambda}\int\int_{O_1}\frac{d\xi_1\,d\eta_1}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_1}{e}\right)\right\}^2$$

und damit ist der obige Satz erwiesen. Für die halbkreisförmige Oeffnung hat bereits Hr. Bruns [1]) einen speciellen Fall des obigen Satzes gegeben. Er bemerkt nämlich, dass die eine Componente der vollen kreisförmigen Oeffnung entspricht, während die andere erhalten werden würde, wenn man die eine Hälfte derselben Oeffnung mit einer den Gang des Lichtes um ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ verzögernden Platte bedecken würde.

Es ist also möglich, eine dreifach unendliche Schaar von Lichtverbindungspaaren zu finden, die bei einfacher Superposition, d. h. Addition der Intensitäten die fragliche Beugungsfigur ergeben und zwar ist die Schaar dreifach unendlich, weil erstens der Ort der ergänzenden Oeffnung und zweitens — wenigstens für eine Componente — die Gangdifferenz des die beiden Hälften passirenden Lichtes unbestimmt ist.

Da bezüglich der Gestalt der Oeffnung keinerlei Beschränkung nöthig ist, so können wir den Satz natürlich auch auf eine Oeffnung anwenden, die bereits eine Mittelpunktsfigur ist und deren Beugungserscheinung überhaupt nur eine Intensitätscomponente hat.

Welche Lichtvertheilungen erhält man in diesem Falle? Um dies zu zeigen, betrachten wir die Lichtvertheilungen J_1 und J_2 und schreiben sie in der Form:

$$\frac{J_1}{J_2} = 2\left\{\frac{K}{\lambda}\iint_{O_1}\frac{d\xi_1\, d\eta_1}{e^2}\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi_1-\alpha}{e}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta_1-\beta}{e} + \frac{\delta_1-\delta_2}{2}\right)\right\}^2$$

Setzen wir hierin $\xi_1 - \alpha = a + \xi'$, $\eta_1 - \beta = b + \eta'$ und lassen a und b die Coordinaten des Mittelpunktes von O_1 in Bezug auf den gemeinsamen Mittelpunkt (α, β) der beiden gleichen Oeffnungen bedeuten, so erhalten wir mit Berücksichtigung von

$$\iint_{O_1}\frac{d\xi'\, d\eta'}{e^2}\sin 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\cdot\frac{\xi'}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta'}{e}\right) = 0.$$

$$\frac{J_1}{J_2} = 2\left\{\frac{K}{\lambda}\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{a}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{b}{e} + \frac{\delta_1-\delta_2}{2}\right)\right.$$
$$\left.\iint\frac{d\xi'\, d\eta'}{e^2}\cos 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi'}{e} + \frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta'}{e}\right)\right\}^2$$

1) Bruns, Astr Nachr. **104.** p. 2473.

Die Lichtvertheilungen unterscheiden sich also von der Beugungsfigur der einfachen Oeffnung nämlich:

$$J = \frac{1}{2}\left\{\frac{K}{\lambda}\int\int\frac{d\xi'\,d\eta'}{e^2}\cos 2\pi\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{\xi'}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{\eta'}{e}\right)\right\}^2$$

durch die Factoren:

$$4\begin{matrix}\cos^2\\ \sin^2\end{matrix} 2\pi\left\{\left(\frac{x-X}{\lambda}\frac{a}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}+\frac{\delta_1-\delta_2}{2}\right)\right\}^2.$$

Welchen Einfluss ein solcher Factor auf den Charakter der Lichtvertheilung besitzt, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dass

$$\frac{(x-X)\,a+(y-Y)\,b}{a^2+b^2}$$

die Projection der Linie $x,\ y,\ o-X,\ Y,\ o$ auf die Verbindungslinie der Symmetriepunkte der beiden Oeffnungen ist. Besonders charakteristisch ist, dass die der einfachen Oeffnung (O_1) entsprechende Beugungsfigur von einem System von äquidistenten Nulllinien durchschnitten wird, das auf der Verbindungslinie senkrecht steht und deren Ort von der Phasendifferenz $\delta_1-\delta_2$ abhängt. Die beiden Systeme von Nulllinien genügen den Gleichungen:

$$\frac{x-X}{\lambda}\cdot\frac{a}{e}+\frac{y-Y}{\lambda}\frac{b}{e}+\frac{\delta_1-\delta_2}{2}=\frac{2n+1}{4}\quad\text{bez.}\quad\frac{2n}{4}.$$

wo n eine beliebige ganze Zahl bedeutet.

Die Zerlegung der Beugungserscheinung von Mittelpunktsfiguren ist aus zwei Gründen hier gegeben worden. Erstens nämlich ist es gar nicht unbedingt nöthig, dass die ursprüngliche Figur wirklich genau eine Mittelpunktsfigur ist; es braucht dies vielmehr nur angenähert der Fall zu sein, um die charakteristischen Streifsysteme, wenn auch natürlich modificirt, zu erhalten. Wenn man z. B. einen Halbkreis in beliebiger Weise ergänzt, erblickt man in dem Beugungsbilde das erwähnte Streifensystem und zwar steht dasselbe auf der Verbindungslinie der zwei mittleren Punkte der beiden Oeffnungen senkrecht.

Der zweite Grund für die obige Betrachtung ist der, dass man an dem einfachen Beispiele einer Mittelpunktsöffnung deutlich sieht, wie die in Lage und Abstand willkürlichen Streifensysteme, die in sehr vielen Erscheinungen auftreten, bei der Superposition verschwinden können.

Experimenteller Theil.

Zu den beiden gegebenen Sätzen habe ich einige experimentelle Studien gemacht. Was den ersten Satz anbelangt, so kann ich mich mit einem Hinweis auf alle diejenigen Werke, in denen Abbildungen von Beugungserscheinungen gegeben sind, begnügen. [1])

Der zweite Satz ist insofern nicht so leicht experimentell zu bestätigen, als er erstens eine Vorrichtung verlangt, mittels deren man beliebige Verzögerungen — bis zum Maximalbetrage einer Wellenlänge — herstellen kann und als zweitens eine Uebereinanderlagerung der Intensitätscomponenten gefordert wird, die in bequemer Weise nur bei photographischer Fixirung der Erscheinungen erfolgen kann. Da der Satz indess einer experimentellen Bestätigung kaum bedarf, so lag das Hauptinteresse der Versuche darin, die einfacheren Elemente (Componenten) kennen zu lernen, aus denen sich einzelne Beugungsfiguren zusammensetzen lassen. An die Versuchsanordnung waren unter anderen offenbar folgende Anforderungen zu stellen:

1. Kleinheit der lichtgebenden Oeffnung.
2. Beschränkung des wirksamen Lichtes auf einen schmalen Spectralbezirk.
3. Unmittelbares Aufeinanderfolgen von Verzögerungsapparat (Compensator) und Beugungsöffnung.
4. Kleines wirksames Oeffnungsverhältniss des Projectionssystems.

Versuchsanordnung.

Das Licht ging zunächst durch einen (achromatischen) Collimator von 300 mm Brennweite, bei dem die kreisrunde Oeffnung in der Brennebene 0,7 mm Durchmesser besass, darauf ein Schwefelkohlenstoffprisma von 60°, schliesslich ein dem Collimator gleiches Projectionssystem. Aus dem in der Brennebene des Projectionssystemes erhaltenen Spectrum wurde durch ein Diaphragma ein kreisförmiger Theil von 0,3 mm Durchmesser herausgeschnitten, der als lichtgebende Oeffnung

1) Vgl. z. B. Schwerd, die Beugungserscheinungen oder die cit. Abh. von Scheiner u. Hirayama.

diente. Compensator, Projectionsspectrum und beugende Oeffnung befanden sich in 15,8 m Entfernung und wurden von einem Dreifuss getragen, der sich um zwei zur Lichtrichtung und unter einander senkrechte Axen bewegen liess. Sie waren durch eine lichtdichte, innen mit mattem, schwarzem Papier ausgekleidete Röhre mit der lichtgebenden Oeffnung verbunden. Die lichtgebende Oeffnung besass also von dem Dreifuss aus eine scheinbare Grösse von 3,9″. Der benutzte Compensator war nach dem Vorbilde eines von Hrn. Abbe zu anderen Zwecken [1]) construirten in der Werkstätte von C. Zeiss gebaut. Derselbe besteht aus drei (schwach) keilförmigen Glasplatten — einer grösseren und zwei kleineren von je der halben Grösse — die sämmtlich genau den gleichen Keilwinkel (ungefähr 2′) besitzen. Die grössere Platte einerseits und die beiden kleineren andererseits sind mit entgegengesetzter Lage der brechenden Kanten übereinander gelegt und bilden also zwei (scharf aneinander grenzende) planparallele Platten, deren Dickenunterschied durch Verschiebung der einen Halbplatte beliebig variirt werden kann. Zu diesem Zwecke befindet sich an der auf Schlitten montirten Halbplatte eine mit Trommel versehene Mikrometerschraube von 0,2 mm Ganghöhe. Einer Verschiebung von 8,42 . 0,2 mm entsprach für die benutzte Lichtart (grüngelb) eine Verzögerung von einer Wellenlänge. Unmittelbar vor dem Compensator (im Sinne der Lichtbewegung) wurden die Diaphragmen, dicht hinter ihm das Projectionsobjectiv angebracht. Dieses bestand entweder aus einer einfachen planconvexen Linse oder einer chromatisch corrigirten Doppellinse, die beide ungefähr 2 m Brennweite besassen. Das Diffractionsbild lag demnach in einer Entfernung von 2,3 m hinter dem Projectionssystem. Zwischen den Compensatorstativ und der zur Aufnahme dienenden Camera war durch eine Röhre ebenfalls eine lichtdichte Verbindung hergestellt.

Abgesehen von einigen Vorversuchen wurden orthochromatische Platten von K. Schleussner, Frankfurt a. M., benutzt, die ein starkes Maximum im Gelbgrün besitzen. Die Lage des letzteren wurde durch Aufnahme des Sonnespectrums bestimmt und der lichtgebende Apparat auf diese Lichtart eingestellt.

1) Vgl. C. Zeiss, Catalog über optische Messinstrumente 1893.

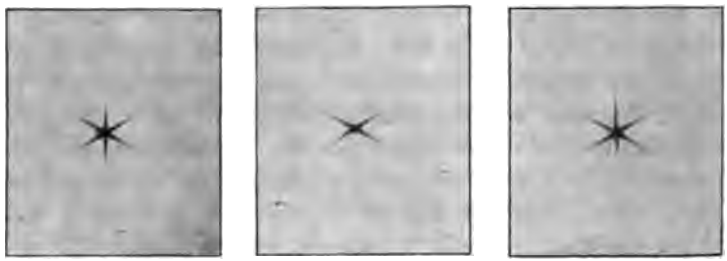
Die Versuche wurden mit künstlichen Lichtquellen, deren Vorzüge auf der Hand liegen, und zwar zunächst mit electrischen Glühlampen gebräuchlicher Form (12 Volt 1 Amp.) begonnen. Da auch bei stundenlanger Exposition nur die Mitte des Beugungsspectrums herauskam, wurden Glühlampen mit kurzem (8 mm) und dickem Faden benutzt, die normal mit 2 Volt und 3 Amp. brennen sollten, aber mit 7—8 Amp. benutzt wurden und ein ausserordentlich intensives Licht gaben. Das auf den Platten bei $^1/_2$—2stündiger [1]) Exposition erhaltene Detail war aber gleichwohl noch nicht in der erwünschteu Menge vorhanden. Nach nutzlosen Versuchen mit einer Bogenlampe, die infolge ihrer mangelhaften Construction sehr viel regulirt werden musste, wandte ich mich schliesslich zum Sonnenlicht, und dieses zeigte für den vorliegenden Fall eine so ausserordentliche Ueberlegenheit gegenüber den künstlichen Lichtquellen, dass bei klarem Himmel die Expositionsdauer auf 5—10 Min. herabgesetzt werden konnte.

Um einen Anhaltspunkt für die erzielte Helligkeit zu geben, sei bemerkt, dass mit kreisrunden Oeffnungen von ungefähr 8—10 mm Durchmesser bei günstiger Beleuchtung 8 bis 10, in einzelnen Fällen bis 12 Ringe gesehen wurden und dass nach der Theorie der 10. Ring im Maximum $0{,}64 \cdot 10^{-4}$ der Intensität der Mitte besitzt. Bei der ausserordentlich grossen Helligkeit der Mitte macht sich der geringe Bruchtheil des von der Hinterfläche der Platte reflectirten Lichtes noch störend bemerkbar; zur Beseitigung dieses Uebelstandes wurden die Hinterflächen der Platten mit einer gut verriebenen, bereits in dünnen Schichten undurchsichtigen Mischung von Oel ($n = 1{,}65$) und „Elfenbeinschwarz" bestrichen.

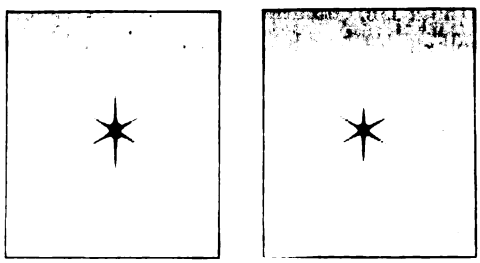
Bei den Versuchen handelt es sich zunächst um die Bestimmung der Compensatorstellungen, bei welchen die Gangdifferenzen bestimmte Bruchtheile der Wellenlängen der angewandten Lichtart waren und zwar wurden nur die Gangdifferenzen o, $\lambda/4$, $\lambda/2$, $3\lambda/4$ benutzt. Eine der im Folgenden auch benutzten kreisformigen Oeffnungen wurde derart

1) Nach ungefähr zwei Stunden waren die so abnorm beanspruchten Lampen durchgebrannt.

unmittelbar vor die Halbplatten des Compensators gesetzt, dass ihr Mittelpunkt durch die schmale Trennungslinie dieser ging. Gangdifferenzen von ganzen Wellenlängen wurden dann dadurch erkannt, dass das entstehende Ringsystem fast vollständig — nämlich bis auf die von der schmalen Trennungslinie herrührenden Erscheinungen — regelmässig kreisrund war und insbesondere der zu der Trennungslinie senkrecht stehende Lichtstreif — bis auf den von der Trennungslinie



A_1 A_2 A_3



A_4 A_5

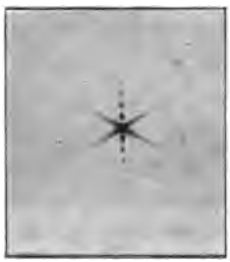
selber herrührenden Antheil — vollständig verschwunden war. Dieses Verschwinden war auch das beste Kennzeichen, um die senkrechte Stellung der Compensatorplatten gegenüber dem einfallenden Licht zu constatiren. Ebenso leicht konnte eine Gangdifferenz von einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen erkannt werden; in diesem Falle ist nämlich das entstehende Beugungsbild zu *zwei* aufeinander senkrechten Axen symmetrisch und insbesondere der senkrecht zur Trennungslinie vorhandene Büschel gleich lang (vgl. Fig. C_3). Die Stellung des Com-

pensators für eine ungerade Anzahl von Viertel Wellenlängen wurde einfach aus den vorigen Stellungen interpolirt.

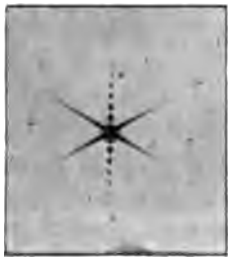
Die gegebenen Figuren sind photographische Drucke von Positiven, die mit 2- bis $3^1/_2$facher Vergrösserung aus dem ursprünglichen Negativen erhalten wurden.

Bei der speciell photographischen Arbeit hatte ich mich der liebenswürdigen Unterstützung des Hrn. Schüttauf zu erfreuen, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank dafür aussprechen möchte.

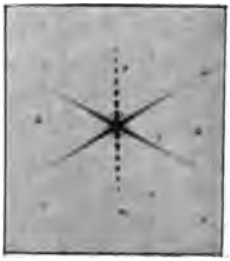
B_1



B_2



B_3



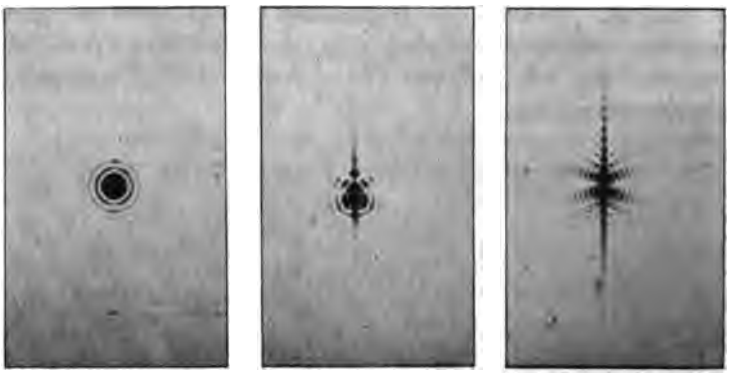
B_4

B_5

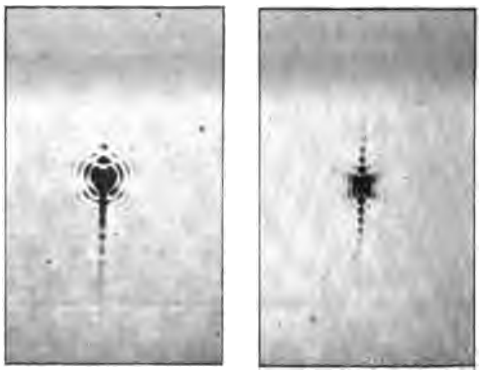
Wir wenden uns nun zur Erläuterung der Figuren. Die beiden ersten Serien A und B beziehen sich auf eine gleichzeitig dreieckige Oeffnung. A_1 gibt das Beugungsbild der Oeffnung selbst; es besteht aus drei zum Mittelpunkte symmetrischen Strahlen, von denen jeder einer Dreiecksseite und zwar derjenigen Seite entspricht, auf der er senkrecht steht.

Es lässt sich experimentell leicht nachweisen, dass dieses *Entsprechen einer geraden Linie in der beugenden Oeffnung und eines Lichtschweifes senkrecht zu der ersteren ganz allgemein*

der Fall ist. Die Oeffnung mag beschaffen sein, wie sie will; sobald irgend welche geradlinige Begrenzungselemente vorhanden sind, existirt die gleiche Anzahl von Lichtschweifen senkrecht zu diesen. Diesen Satz, sowie den analytischen Beweis



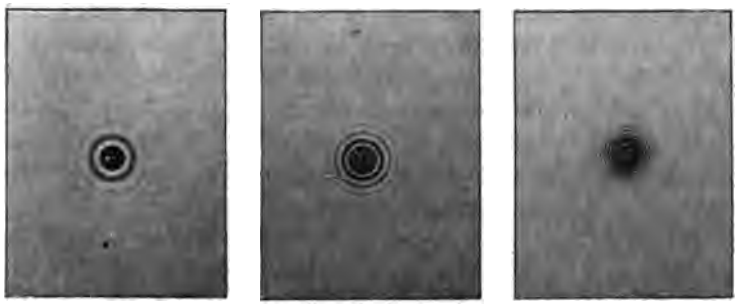
C_1 C_2 C_3



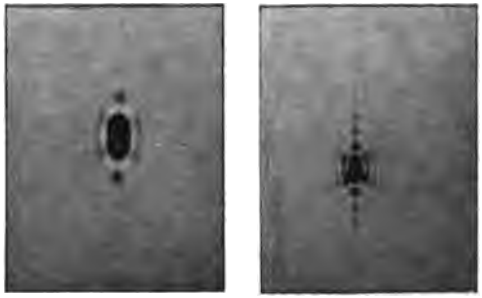
C_4 C_5

für denselben hat Hr. Abbe in seinen leider noch unveröffentlichten Studien über Diffraction gegeben. Mit Hülfe des Satzes erkennt man z. B., dass in der citirten Abhandlung der Hrn. Scheiner und Hirayama eine Reihe von Beugungsfiguren *nicht*, wie angegeben, in ihrer wahren Lage zur Blendenöffnung dargestellt sind; es sind dies die Fig. 9, 10, 11 und 33, und zwar muss Fig. 9 um ungefähr 30°, Fig. 10 und 11

um 180° und Fig. 33 um ungefähr 40° gedreht werden. In A_2 bis A_5 ist das Dreieck zum Rhombus ergänzt und der Reihe nach die Phasendifferenz 0, $\lambda/4$, $\lambda/2$, $3\lambda/4$ vorhanden. Zusammengehörige Intensitätscomponenten sind also A_2, A_4 und A_3, A_5, von denen die letzteren bis auf die Lage gleich sind. Wie leicht einzusehen, müssen auf den um 30° gegen die horizontale Linie geneigten Lichtschweifen [1]) die Maxima



D_1 D_2 D_3



D_4 D_5

von A_3 mit den Minimis von A_5 und umgekehrt zusammenfallen. In A_4 muss infolge der verticalen Symmetrielinie der Oeffnung und der Phasendifferenz $\lambda/2$ zwischen den beiden das Rhombus bildenden Dreiecken eine horizontale durch den Mittelpunkt gehende Nulllinie der Intensität vorhanden sein.

1) Die bis auf eine Drehung um 180° vorhandene Gleichheit der Beugungsbilder für die Phasendifferenzen $\lambda/4$ und $3\lambda/4$ ist natürlich ganz allgemein vorhanden.

Bemerkenswerth sind noch die besonders störend erst in den folgenden Serien auftretenden Nebenbilder, die durch Reflexion an den Compensatorflächen entstanden sind.

Die Serie *B* bezieht sich ebenfalls auf das gleichseitige Dreieck. Während aber in *A* die ursprüngliche und die diese zur Mittelpunktsfigur ergänzende Oeffnung längs einer Seite aneinander grenzten, also der Mittelpunkt auf der Mitte einer Seite lag, ist hier die ergänzende Oeffnung senkrecht zu der vorhin gemeinschaftlichen Seite verschoben; das Rhombus wird also in der Richtung der kürzeren Diagonale von einem Steg durchsetzt. B_1 und B_2 entsprechen der Phasendifferenz 0, B_3 $\lambda/4$ bez. $3\lambda/4$. B_4 und B_5 $\lambda/2$ [1])

Serie *C* entspricht der halbkreisförmigen Oeffnung und zwar ist der Halbkreis zum Vollkreis ergänzt, der Symmetriepunkt also auf der Mitte des begrenzenden Durchmessers gewählt worden. C_5 gibt zunächst die Diffractionsfigur der halbkreisförmigen Oeffnung selbst, die für den Astronomen insofern von Interesse ist, als ein Hauptinstrument des beobachtenden Astronomen, das Heliometer halbkreisförmige Aperturblenden besitzt. Die Erscheinung besteht im grossen und ganzen aus einem elliptischen Scheibchen, einer Anzahl umgebender elliptischer Ringe und einem Lichtschweif senkrecht zum begrenzenden Durchmesser der Oeffnung. C_1 bis C_4 entsprechen den Gangdifferenzen 0, $\lambda/4$, $\lambda/2$, $3\lambda/4$ zwischen dem Lichte des oberen und unteren Halbkreises. C_1 und C_3 [2]) einerseits und C_2 und C_4 andererseits sind also zusammengehörige Lichtvertheilungen, durch deren Superposition die Beugungsfigur der halben kreisförmigen Oeffnung entsteht. Das der vollen kreisförmigen Oeffnung (C_1) entsprechende Ringsystem zeigt deut-

1) Bei dem raschen Abfall der Helligkeit vom Mittelpunkte aus, sowie dem mit der gesammten aufgefallenen Lichtmenge sich steigernden Uebergreifen der Licht- bez. chemischen Wirkung auf benachbarte Partien ist es selbstverständlich nicht möglich, die mittleren und entfernteren Partien auf *einer* Platte gleich gut zu bekommen; man muss vielmehr — wie hier wenigstens für die Phasendifferenz 0 und $\lambda/2$ geschehen — zwei Aufnahmen machen, eine mit kürzerer Dispositionsdauer für die mittleren und eine mit längerer für die entfernteren Theile des Beugungsbildes.

2) C_1 C_3 entspricht der von H. Bruns l. c. gemachten Bemerkung.

lich die durch die „Facette" der aneinander grenzenden Glaskeile bewirkten Störungen. C_3 ist eine ausserordentlich charakteristische und interessante Lichtvertheilung; die an ihr zu bemerkenden Spuren von Unsymmetrie in Bezug auf die Horizontalaxe sind durch geringe Abweichungen der Phasendifferenz von $\lambda/2$ bedingt; auf der Horizontalaxe herrscht natürlich die Intensität Null. C_2 und C_4 sind bis auf die Lage gleich, die geringen Abweichungen erklären sich wie bei C_3.

Die letzte Serie (*D*) soll den Einfluss der Lichtintensität auf das Aussehen des Bildes an zwei Beispielen demonstriren; wie ersichtlich, sind die Aufnahmen mit verschieden grossen Oeffnungen gemacht.

Jena, Physik. Institut d. Univ., Sept. 1895.

10. *Ueber die Wellenlängenscala des ultrarothen Flussspathspectrums; von F. Paschen.*

Im Folgenden finden sich einige neue Bestimmungen über die Dispersion des Fluorits im ultrarothen Spectralgebiete, welche ich mit dem für Hrn. Langley gefertigten und mir von Hrn. J. E. Keeler freundlichst geliehenen Rowland'schen Concavgitter in diesem Jahre in ganz ähnlicher Weise angestellt habe, wie in meiner vorjährigen Arbeit.[1]) Diese Neubestimmungen wurden hauptsächlich veranlasst durch eine von mir ausgeführte Untersuchung über die Spectra fester Körper, über die ich demnächst zu berichten gedenke. Gewisse Gesetzmässigkeiten, welche dort zum Vorschein kamen, zeigten eine nur angenäherte Gültigkeit. Ich wollte sicher sein, dass die gefundenen Abweichungen nicht auf eine Ungenauigkeit der zu Grunde gelegten Wellenlängennormalen meines Spectrums zurückzuführen seien. Ein zweiter Anlass entstand durch eine Bemerkung des Hrn. H. Rubens in seiner letzten Schrift[2]), dass er nämlich in dem Gebiete bis 2,5 μ die Dispersionsbestimmungen von Rubens und Snow[3]) für die genauesten halte. Nach diesen Bestimmungen würden in dem bezeichneten Spectralgebiete die Minimalablenkungen um etwa 0,3—0,5 Minuten bez. die Brechungsindices um 7—10 Einheiten der 5. Decimale grösser anzusetzen seien, als nach der meinigen; die zu einer Minimalablenkung gehörigen Wellenlängen würden dadurch etwas grösser. Die Uebereinstimmung zwischen Spectralmessungen, die Langley, Julius und Ångström mit dem Steinsalzprisma, und ich mit dem Fluoritprisma gemacht haben, würde dadurch in diesem Gebiete etwas verschlechtert, wenigstens, wenn man die in diesem Gebiete wohl immer noch genaueste Dispersionsbestimmung von Langley über das Steinsalzprisma den Messungen im Steinsalzspectrum zu Grunde legt. Die Bestimmung der ultrarothen Wellenlängen im Prismenspectrum ist eine Arbeit,

1) F. Paschen, Wied. Ann. **53**. p. 301. 1894.
2) H. Rubens, Wied. Ann. **54**. p. 476. 1895.
3) H. Rubens u. B. Snow, Wied. Ann. **46**. p. 529. 1892.

welche vorläufig den Grund für eine rationelle Spectroskopie im Ultraroth legen muss; denn die verdienstvollen Arbeiten von H. Becquerel, Abney und Lewis[1]) haben uns nur bis wenig über 1 μ hinaus genauere Standarts gegeben. Ins weitere Ultraroth sind sie nicht gelangt. Hier bleibt das geaichte Prismenspectrum vorläufig das einzige Hülfsmittel. Ich habe geglaubt, keine Mühe scheuen zu sollen, um hier die Normalen so genau es möglich ist, zu legen.

Die Art der Bestimmung war die nämliche, wie im vorigen Jahre. Nur wurde der Spalt der Gitteranordnung stets so schmal wie möglich gehalten. Da die Linien des Gitterspectrums infolge der Hohlspiegel eine geringe Krümmung besassen, wurde der Prismenspalt oben und unten abgeblendet, sodass nur seine mittlere Partie soweit von der Linie bedeckt wurde, wie diese genügend gerade war. Es ist möglich, dass diese kleine Fehlerquelle, die ich im vorigen Jahre unterschätzt haben mag, die Ursache ist, dass meine neuen Bestimmungen bis 3,5 μ ein wenig von meinen vorjährigen abweichen. Bei längeren Wellen sind die Linien des Gitterspectrums bereits länger und geradliniger, sodass diese Fehlerquelle dort nicht mehr wirken konnte. Jenseits 3,5 μ erhielt ich auch durchaus meine früheren Werthe wieder.

Die in der Tab. I gegebenen Endwerthe der neuen Bestimmungen sind meistens Mittelwerthe von noch mehr Einzelmessungen als im vorigen Jahre. Diese Einzelmessungen stimmten meistens besser untereinander, wie man an den mit angeführten „wahrscheinlichen Fehlern" der jetzigen und vorjährigen Tabelle sehen kann. Ich würde die vorliegenden Bestimmungen bis 3,5 μ für erheblich zuverlässiger halten, als die vorjährigen. Für längere Wellen dürften sie kein erheblich grösseres Gewicht beanspruchen können. Der umrandete Theil der Tab. I enthält die neuen Messungen. Die Spalten dort führen die Wellenlänge μ, das Verhältniss m/n der Gitteranordnungen, durch welche die ultrarothe Linie, die im Prismenspectrum gemessen wird, gekennzeichnet ist. m ist die Ordnung desjenigen Spectrum, zu dem die auf den Prismenspalt projectirte Natriumlinie gehört, n dis Ordnung desjenigen,

1) E. P. Lewis, The Astrophysical Journal June and August 1895.

dem die darüber liegende ultrarothe Linie entstammt. $m/n \times 0{,}58932$ ist dann ihre Wellenlänge. Wie aus meiner früheren Arbeit ersichtlich ist, erhält man dieselbe ultrarothe Linie durch Combination verschiedener m und n, z. B. $^{12}/_{4}$, $^{6}/_{2}$, $^{3}/_{1}$. Es ist in solchem Falle das kleinstzahlige m und n in der Tabelle angegeben. Es folgt in der Tabelle das Mittel aus den gefundenen Minimalablenkungen δ und der „wahrscheinliche Fehler" von diesem Mittelwerthe, wobei zu bemerken ist, dass man das $^{3}/_{0{,}674}$fache des wahrscheinlichen Fehlers als einen unwahrscheinlichen Fehlerbetrag ansehen darf. Die nächste Spalte enthält das Mittel aus den Temperaturablesungen, die während der Einzelmessungen in der Nähe des Prisma gemacht sind. Dann ist angegeben die Anzahl der Einzelmessungen, aus denen das Mittel gebildet ist. Schliesslich unter „n beob." steht der Brechungsexponent, der sich aus δ und dem brechenden Winkel des Prisma berechnet. Der brechende Winkel betrug $59^0\,59'\,15''$. In meiner vorjährigen Arbeit steht infolge eines Druckfehlers der falsche Werth $59^0\,59'\,59''$.

Die neuen Brechungsexponenten sind bei $2\,\mu$ um rund 9 Einheiten der 5. Decimale kleiner, als die vorjährigen. Nach langen und nach kurzen Wellen hin wird diese Abweichung allmählich geringer. Bei $0{,}8840\,\mu$ beträgt sie noch ca. 7 Einheiten, bei $3{,}5\,\mu$ ist sie schon bis auf die Fehlergrenze herabgegangen und beträgt nur noch ca. 3 Einheiten. Im weiteren Verlaufe der langen Wellen ist keine Differenz mehr da.

Ketteler's fünfconstantige Dispersionsformeln lassen sich durch eine geringe Schiebung in den Zahlenwerthen der Constanten den jetzigen Bestimmungen und zugleich Sarasin's Bestimmungen im Ultraviolett ebenso gut anpassen, wie den früheren Messungen. Die Formel

$$(I) \qquad n^2 = a^2 + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{M_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2}$$

schliesst sich ziemlich gut an mit den Constanten

$$a^2 = 6{,}09651$$
$$M_1 = 5114{,}65 \qquad M_2 = 0{,}0061386$$
$$\lambda_1^2 = 1260{,}56 \qquad \lambda_2^2 = 0{,}008840.$$

1) F. Paschen, Wied. Ann. **53**. p. 812. 1894.

Tabelle I.

μ	m/n	δ	Wahrscheinl. Fehler von δ	Mittel Temperatur °C.	Zahl Messungen	n beob.	n ber.	Δn
0,32525				Sarasin		1,44987	1,44979	+ 08
0,34015						1,44775	1,44776	− 01
0,34655						1,44697	1,44698	− 01
0,36009						1,44535	1,44547	− 12
0,39681						1,44214	1,44217	− 03
0,41012						1,44121	1,44119	+ 02
0,48607					Paschen	1,43713	1,43712	+ 01
0,58932						1,43392	1,43388	+ 04
0,65618						1,43257	1,43253	+ 04
0,68671						1,43200	1,43203	− 03
0,71836						1,43157	1,43157	± 00
0,76040						1,43101	1,43104	− 03
0,8840	$^3/_2$	31° 15′ 44,4″	2,20″	16,2	13	1,42982	1,42982	± 00
1,1786	$^2/_1$	6 10,2	3,28	16,8	15	1,42787	1,42789	− 02
1,3756	$^7/_5$	1 26,4	2,27	16,9	9	1,42690	1,42690	± 00
1,4733	$^5/_3$	30 58 58,8	3,81	17,0	11	1,42641	1,42644	− 03
1,5715	$^8/_3$	56 48,0	3,65	18,0	8	1,42596	1,42598	− 02
1,7680	$^3/_1$	52 27,6	2,49	17,2	17	1,42507	1,42506	+ 01
1,9153	$^{13}/_4$	49 0,6	1,63	17,3	4	1,42437	1,42434	+ 03
1,9644	$^{10}/_3$	47 51,0	3,22	15,6	9	1,42413	1,42409	+ 04
2,0626	$^7/_2$	45 12,6	2,43	17,1	9	1,42359	1,42359	± 00
2,1608	$^{11}/_3$	42 42,0	5,78	16,2	9	1,42308	1,42308	± 00
2,3573	$^4/_1$	37 23,4	1,83	16,9	22	1,42199	1,42199	± 00
2,5537	$^{13}/_3$	31 58,2	5,12	17,7	19	1,42088	1,42084	+ 04
2,6519	$^9/_2$	28 26,4	2,08	16,6	7	1,42016	1,42023	− 07
2,9466	$^5/_1$	19 9,0	2,33	16,7	11	1,41826	1,41829	− 03
3,2413	$^{11}/_2$	8 46,2	4,80	15,6	12	1,41612	1,41612	± 00
3,5359	$^6/_1$	29 57 26,4	5,07	15,8	16	1,41379	1,41383	− 04
3,8306	$^{13}/_2$	44 52,8	5,09	17,6	16	1,41120	1,41125	− 05
4,1252	$^7/_1$	32 0,6	5,02	16,8	8	1,40855	1,40851	+ 04
4,7146	$^8/_1$	2 12,6	3,84	17,1	7	1,40238	1,40233	+ 05
5,3036	$^9/_1$	28 28 9,0	6,35	16,5	6	1,39529	1,39525	+ 04
5,8932	$^{10}/_1$	27 49 23,4	9,04	15,4	9	1,38719	1,38721	− 02
6,4825	$^{11}/_1$	6 33,0	12,92	15,6	13	1,37819	1,37817	+ 02
7,0718	$^{12}/_1$	26 18 36,6	22,61	14,9	9	1,36805	1,36807	− 02
7,6612	$^{13}/_1$	25 25 50,4	14,47	17,7	12	1,35680	1,35685	− 05
8,2505					Paschen	1,34444	1,34446	− 02
8,8398						1,33079	1,33081	− 02
9,4291						1,31612	1,31581	+ 31

Einen noch besseren Anschluss ergiebt die Formel

(2) $$n^2 = A^2 + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4$$

mit den Constanten:

Constanten I.

$A^2 = 2{,}03888$

$M_2 = 0{,}006166 \qquad k = 0{,}003200$

$\lambda_2{}^2 = 0{,}0086959 \qquad h = 0{,}0000029195.$

Zur Verwerthung der Beobachtungen für spectralanalytische Untersuchungen im ultrarothen Gebiete lässt sich die Formel II aber noch erheblich besser den Beobachtungen anpassen, wenn man darauf verzichtet, das äusserste Ultrviolett, welches für Bolometerbeobachtungen nicht in Betracht kommt, ebenfalls mit darzustellen. Die letzte Spalte der Tabelle I enthält die Werthe n, welche Formel II ergiebt, wenn ihre Constanten die Werthe haben:

Constanten II.

$A^2 = 2{,}03882$

$M_3 = 0{,}00621828 \qquad k = 0{,}00319987$

$\lambda_2{}^2 = 0{,}007706 \qquad h = 0{,}0000029160.$

Man sieht, dass Sarasin's und meine Messungen durch diese Constanten mit ausserordentlicher Treue dargestellt werden. Die Messungen von Rubens und Snow und von Carvallo dagegen haben gegen diese Formel und folglich auch gegen meine Messungen eine, wie es scheint constante Differenz von rund 15 Einheiten der 5. Decimalen. Man ersieht dies an der Tab. II, in der diese Messungen mit den Ergebnissen der Formel II mit den Constanten II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Carvallos Messung				Messung von Rubens u. Snow			
	n				n		
μ	beob.	ber.	Δn	μ	beob.	ber.	Δn
0,637	1,43292	1,43288	+ 04	0,807	1,4307	1,43053	+ 17
0,700	1,43192	1,43183	+ 09	0,850	1,4303	1,43011	+ 19
0,777	1,43096	1,43085	+ 11	0,896	1,4299	1,42971	+ 19
0,878	1,42996	1,42986	+ 10	0,950	1,4294	1,42930	+ 10
1,009	1,42904	1,42888	+ 16	1,009	1,4290	1,42888	+ 12
1,187	1,42804	1,42785	+ 19	1,076	1,4286	1,42847	+ 13
1,444	1,42676	1,42658	+ 18	1,152	1,4281	1,42803	+ 07
1,849	1,42460	1,42467	− 07	1,240	1,4277	1,42757	+ 13
				1,345	1,4272	1,42705	+ 15
				1,466	1,4267	1,42647	+ 13
				1,613	1,4260	1,42579	+ 21
				1,792	1,4250	1,42494	+ 06
				2,019	1,4240	1,42382	+ 18
				2,303	1,4224	1,42230	+ 10
				2,689	1,4205	1,42000	+ 50

Die Abweichung dieser Messuugen von meinen vorjährigen hat sich also ungefähr noch verdoppelt.

Ich beabsichtige, künftigen Spectralmessungen behufs Reduction auf Wellenlängen stets meine jetzigen Beobachtungen bez. die Formel II mit den Constanten II zu Grunde zu legen. Die Wellenlängenangaben meiner früheren Spectralmessungen[1]) sind nach den Neubestimmungen nur in dem Gebiete vor 2,5 μ und hier auch nur um solche Beträge zu corrigiren, die ich dort als mögliche Fehler bezeichnet habe. Es müssen nämlich meine Angaben bei 1,4 μ um 0,015 μ und meine Angaben bei 1,8 und 1,9 μ um 0,010 μ verkleinert werden, um mit den jetzigen Bestimmungen im Einklang zu stehen. Die Uebereinstimmung dieser Messungen mit den nach Langley's Dispersionscurve des Steinsalzes berechneten Spectralmessungen von Langley, Julius und Ångström wird dadurch noch etwas besser.

Hannover, August 1895.

1) Vgl. ihre Zusammenstellung Wied. Ann. **53.** p. 334. 1894.

11. *Spannungs- und Beschleunigungsmesser; von K. Hrabowski.*

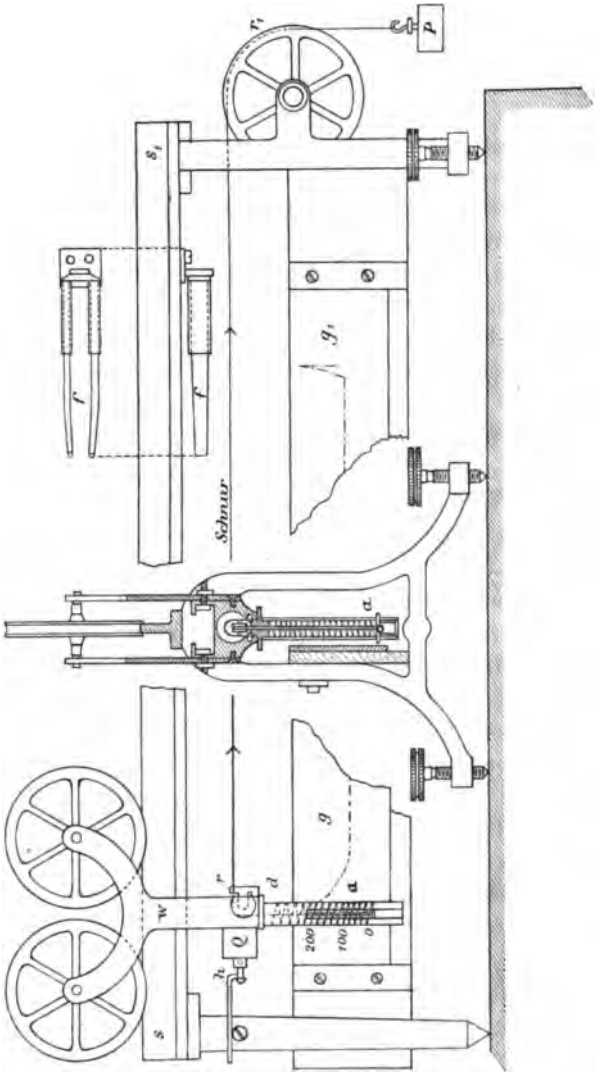
Vor einigen Jahren machte der Geh. Reg.-Rath Hr. Prof. Dr. Bertram in Berlin darauf aufmerksam, dass es wichtig wäre, für den Unterricht in der Mechanik einen Apparat zu construiren, mit welchem man die Spannungsänderung, die bei der beschleunigten Bewegung eintritt, zeigen könne und zwar für die im praktischen Leben wichtigste Bewegung auf horizontaler Bahn.

Es war hierdurch die Aufgabe gestellt worden, einen Apparat zu construiren, bei dem ein Wagen durch ein Gewicht an einer Schnur gezogen wird, und an welchem in irgend einer Weise ein Dynamometer anzubringen ist, dass die Grösse der Spannung in der Schnur während der Bewegung zeigt.

Die Lösung dieser Aufgabe ist nicht so leicht als sie scheint, da noch die Praxis die Bedingung dazu stellt, dass ein solcher Apparat nur sehr wenig kosten darf, wenn der sehr beschränkte Etat der meisten Schulen seine Anschaffung gestatten soll. Erst nach verschiedenen Versuchen ist die folgende verhältnissmässig sehr einfache und billige Lösung (vgl. Figur) des Spannungsmessers geglückt. Derselbe Apparat mit geringfügigen Ersatztheilen ist ausserdem noch geeignet, die Fallgesetze und die Gesetze verschiedener Bewegungen nachzuweisen und hat vor der gewöhnlichen Fallmaschine neben dem Vortheile grösserer Einfachheit auch noch den der graphischen Bestimmung voraus.

Der Apparat besteht aus einem Wagen W, der auf einer Schiene $s s_1$ sich leicht bewegen lässt und das Gewicht Q und das Dynamometer d trägt. Eine Schnur, mittels welcher der Wagen von dem Gewicht P gezogen wird, läuft über die Rollen r und r_1 und ist mit einem Ende der Dynamometerfeder verbunden. An demselben Ende der Dynamometerfeder befindet sich ein Schreibstift a, welcher während der Fahrt des Wagens auf einer berussten Milchglastafel $g g_1$ eine Curve

beschreibt. Der Haken h dient zum Festhalten des Wagens und die gabelförmige Feder f zum Auffangen desselben.



Wenn der Wagen festgehalten wird, so zeigt das Dynamometer die Grösse des Gewichtes P an; die Spannung in der Schnur ist also P. Wird der Wagen losgelassen und von dem Gewicht P fortbewegt, so beschreibt der Stift a auf der Tafel

eine Curve (auf der Figur strichpunktirt gezeichnet), durch deren Höhe bewiesen wird, dass die Spannung während der beschleunigten Bewegung weniger als P und zwar $P.Q/P+Q$ gewesen ist.

Um die Gesetze der *beschleunigten Bewegung* graphisch nachzuweisen, schiebt man eine Schreibfeder ein, durch welche der Schreibstift des Dynamometers ausser Wirkung gesetzt wird und befestigt am unteren Ende des Dynamometers eine Pendellinse. Der Wagen wird durch letztere in ein „fahrendes Pendel" umgewandelt, welches um die Kante der Schiene *s s*, in der Richtung senkrecht zur Schreibtafel schwingen kann. Der Auslösehaken *h* hat vorn an seiner Schneide eine Einkerbung; wird der Wagen aus dieser ausgelöst (in schräger Pendellage), so erfolgen während der Fahrt die Pendelschwingungen. Die Schreibfeder gibt je nach der verschiedenen Bewegung des Wagens in verschiedenen Abständen Striche auf der Glastafel an, durch deren Mitten die Bewegung des Wagens bestimmt worden ist.

Die verschiedenen Bewegungen gibt man dem Wagen auf folgende Weise:

1. Die beschleunigte Bewegung (bei der Demonstration der Fallgesetze). Durch schräge Stellung der Fahrschiene, ohne Anwendung des Zuggewichtes P. Man schiebt unter den linken Fuss der Fahrschiene einen Keil, sodass der Wagen infolge seines Eigengewichtes „fällt" bez. herunterfährt.

2. Die beschleunigte Bewegung auf horizontaler Bahn. Man lässt ein kleines Gewicht P am Ende der Schnur wirken.

3. Die gleichmässige Bewegung und Endgeschwindigkeit. Man setzt auf horizontaler Bahn den Wagen durch ein kleines Gewicht in Bewegung und lässt nach kurzer Zeit das letztere auf einen untergelegten Gegenstand (Fussbank, Bücher) aufschlagen.

4. Die verzögerte Bewegung wird erhalten, indem man durch schräge Stellung der Fahrschiene den Wagen schwach aufwärts fahren lässt, nachdem man ihn durch kurze Wirkung eines Gewichtes P eine Anfangsgeschwindigkeit gegeben hat.

Der Spannungs- und Beschleunigsmesser ist gesetzlich geschützt, seine Herstellung hat die Firma für Präcisionsinstrumente von Sommer & Runge in Berlin übernommen.

12. *Ueber Contactbewegung und Myelinformen; von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—24.)

Die Bewegungserscheinungen, welche beim Zusammentreffen mischbarer Flüssigkeiten von verschiedener Oberflächenspannung entstehen, die „*Contactbewegungen*“[1]) wurden zuerst von Romieu[2]) beim Auflösen von Kampfer in Wasser beobachtet. Kleine auf Wasser geworfene Kampferstückchen kamen in rasche Rotation. Romieu fasste die Erscheinungen als electrische auf, Lichtenberg[3]) dagegen meinte, sie seien verursacht durch den Ausfluss einer ätherischen Flüssigkeit und Venturi[4]) schloss sich dieser Ansicht insofern an, indem er darlegte, dass die von dem Kampfer ausgehende Flüssigkeit eine Auflösung des Kampfers in Wasser ist, somit die Bewegung des Kampferstückchen als Reaction der Fortschleuderung von Kampfermolecülen in das Wasser beim Vorgang der Auflösung zu deuten wäre.

Prévost[5]) gelangte zu der ähnlichen Ansicht, es handle sich um die Reactionskraft der von dem Kampfer entweichenden Dämpfe, Carradori[6]) dagegen betrachtete sie als Aeusserung einer eigenthümlichen Anziehungskraft des Wassers, und G. J. Mulder[7]) und Dutrochet[8]) kehrten wieder zurück zu der alten Auffassung, es handle sich um eine electrische Wirkung.

Inzwischen hatte man andere, augenscheinlich verwandte Erscheinungen kennen gelernt. Bereits Volta hatte ähnliche Wirkungen erhalten mit Körpern die mit Aether, Benzoe- oder

1) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik, **1.** p. 271 ff.
2) Romieu, Mem. de l'Ac. des sciences, Paris p. 449. 1756.
3) Lichtenberg, Crell's chem. Ann. **2.** p. 215. 1794.
4) Venturi, Gilbert's Ann. **2.** 298. 1799.
5) Prévost, Ann. Chim. **21.** p. 254. 1797.
6) Carradori, Gilbert's Ann. **24.** p. 148. 1806.
7) Mulder, Pogg. Ann. **39.** p. 503. 1836.
8) Dutrochet, Compt. rend. **14.** p. 1038. 1842.

Bernsteinsäure getränkt waren, beim Aufbringen derselben auf Wasser.

Venturi[1]) fand, dass schon Annäherung von erhitztem Kampfer oder Aether genügt, um kleine auf Wasser schwimmende Körperchen in Bewegung zn setzen und Dutrochet[2]) stellte Vergleiche an zwischen den auf solche Weise erhaltenen Bewegungen und der Protoplasmabewegung in Zellen, insbesondere bei Chara und im Eidotter beim Auftreten des Furchungsprocesses.

Draparnaud[3]) bemerkte die Verdrängung einer dünnen Wasserschicht beim Aufbringen von Alkohol und Fusinieri[4]) suchte diese Erscheinung, ebenso wie die bereits im Alterthum bekannte rasche Ausbreitung von Oel auf Wasser, auf welche Franklin (1774) von neuem aufmerksam gemacht hatte, durch eine zwischen den Theilchen der sich ausbreitenden Flüssigkeit wirkende Abstossungskraft zu erklären.

Der wahre Sachverhalt ist wohl zuerst, wenn auch nicht völlig klar, von Frankenheim[5]) erkannt worden, welcher die Erscheinungen mit den Cohäsions- nnd Adhäsionskräften in Beziehung bringt. Dass die Ursache der Ausbreitung die relativ grosse Oberflächenspannung des Wassers oder der Flüssigkeit ist, auf welcher die Ausbreitung stattfindet, wurde später von Marangoni[6]) klar ausgesprochen, doch wurde diese Vermuthung erst durch die Versuche von Lüdtge[7]), van der Mensbrugghe[8]) und G. Quincke[9]) erfolgreich begründet, nachdem durch Laplace[10]), Gauss[11]), Poisson[12])

1) Venturi, Gilbert's Ann. **2.** p. 308. 1799.
2) Dutrochet, Compt. rend. **12.** p. 2. 1841.
3) Draparnaud, Gilbert's Ann. **2.** p. 130. 1799.
4) Fusinieri, Brugnatelli Giorn. 1821.
5) Frankenheim. Cohäsionslehre **3.** p. 142. 1835.
6) Marangoni (1865), Bericht in Pogg. Ann. **143.** p. 337. 1871.
7) R. Lüdge, Pogg. Ann. **137.** p. 362. 1869.
8) van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. **138.** p. 323. 1869.
9) G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 58. 1870.
10) Laplace, Mécanique céleste **10.** Supplement 1805.
11) Gauss, Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii Göttingen 1830.
12) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris 1831.

und F. E. Neumann[1]) die nöthige weitere Durchbildung der Theorie der Capillaritätserscheinungen vorangegangen war.

Gegen die neue Theorie, welche inzwischen, namentlich infolge der eingehenden Vorarbeiten durch Quincke allgemeine Aufnahme gefunden hat, wurde nur von P. du Bois-Reymond[2]) der Einwand geltend gemacht, die Verschiedenheit der Oberflächenspannung könne höchstens zu einem *Gleichgewichtszustand* führen, nie zu einer *stationären Strömung*, wie er sie z. B. erhielt beim ständigen Auffliessen von Alkohol auf Oel.

Dieser Einwand ist indess nicht haltbar, wie man leicht erkennt, wenn man sich die Ausbreitung und Verdampfung bez. Auflösung der strömenden Flüssigkeit in rasch aufeinander folgenden kurzen Intervallen stattfindend denkt. Die Bewegungsenergie der Strömung entspringt allerdings aus der verschwindenden potentiellen Oberflächenenergie, aber diese bildet sich immer fort in gleichem Maasse, wie sie verloren geht beim Verdampfen des Alkohols von neuem und die Bewegung entsteht auf Kosten von Wärme, wie alle Bewegung, welche durch Verdampfung oder reine Diffusion erhalten wird.

Einen besonders interessanten Fall solcher stationärer Ausbreitung hatte bereits früher E. H. Weber[3]) beobachtet, ohne ihn aber als solchen zu erkennen. Er erhielt nämlich bei Herstellung mikroskopischer Harzniederschläge continuirliche oder pulsirende Strömungen von Alkohol gegen die im Wasser vertheilten Luftblasen. Seine Vermuthung, es möchten dabei electrische Kräfte thätig sein, fand er bei näherer Prüfung nicht bestätigt.

Durch Untersuchungen über das Wachsthum der Krystalle wurde ich später ebenfalls auf diese lange Zeit nicht weiter beachteten Strömungen aufmerksam und deutete sie (wohl zuerst) als Wirkungen der Oberflächenspannung.[4])

1) F. E. Neumann in der Dissertation von P. du Bois-Reymond, De aequilibrio fluidorum, Berlin 1859.

2) P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. **139.** p. 273. 1870.

3) E. H. Weber, Pogg. Ann. **94.** p. 447. 1855.

4) O. L., Zeitschr. f. Krystallogr. **1.** p. 467. 1877. Eine die Strömung von gefärbtem Alkohol gegen eine Luftblase in Wasser darstellende Zeichnung habe ich gelegentlich der Naturforscherversammlung in Berlin (1886) demonstrirt. Weiteres vgl. O. L., Molecularphysik **1.** p. 271. 1888 und G. Quincke, Wied. Ann. **35.** p. 580. 1888.

Schon vor längerer Zeit ich habe auch Versuche ausgeführt durch Verwendung zäher, schleimiger Flüssigkeiten die Bewegungen derart zu verzögern, dass sie mit den bekannten Protoplasmaströmungen bei Organismen vergleichbar wurden, um hierdurch die Verwandtschaft beider Erscheinungen näher prüfen zu können. [1])

Weit eingehender hat sich mit derartigen Studien Hr. G. Quincke [2]) befasst und es gelang ihm durch Zusammenbringen von Eiweiss, fetten Oelen und Wasser Gebilde zu erhalten, welche in ihren spontanen Bewegungen grösste Aehnlichkeit mit Amöben und anderen lebenden Protoplasmagebilden zeigten.

Quincke glaubte auch die sonderbaren, von Virchow [3]) entdeckten *Myelinbildungen*, welche z. B. beim Zusammenbringen von ölsäurehaltiger Seife mit Wasser auftreten und grosse Aehnlichkeit mit wachsenden organischen Zellen zeigen, auf dieselbe Ursache zurückführen zu können und hat in einer neueren sehr eingehenden Arbeit auf Grund zahlreicher Versuche diese Ansicht im Einzelnen näher dargelegt und begründet. In dieser Arbeit findet sich nachfolgende Stelle [4]):

„Die an den sogenannten ‚fliessenden Krystallen' von O. Lehmann beobachteten Erscheinungen sind analog den bei Myelinformen und Oelschäumen auftretenden Erscheinungen und erklären sich durch geringe Mengen ölartiger Flüssigkeit, die sich in der erkaltenden Flüssigkeit abscheidet."

Da nun bei meinen Versuchen nur vollkommen klare, einheitliche Krystalle benutzt wurden, welche zwischen möglichst reinen Gasplatten geschmolzen wurden und beim Erstarren wieder bei einem bestimmten Temperaturpunkt vollständig zu einer ununterbrochenen klar durchsichtigen Krystallmasse erstarrten, so war die Anwesenheit einer „ölartigen

1) O. L., Zeitschr. f. Kryst. **10.** p. 12 u. 14. 1885 u. Molecularphysik **2.** p. 499. 1889.

2) G. Quincke, Pflüger's Arch. f. Physiologie **19.** p. 129. 1879 u. Wied. Ann. **35.** p. 627. 1888.

3) Vgl. O. L., Molecularphysik **1.** p. 522. 1888 u. G. Quincke, Wied. Ann. **53.** 593. 1894.

4) G. Quincke, Wied. Ann. **53.** p. 632. 1894. Aehnlich hatte sich schon zuvor H. Ambronn, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math. phys. Cl. p. 425. 1890 ausgesprochen.

Flüssigkeit" welche Quincke vermuthet, ausgeschlossen, auch wäre eine solche ganz unfähig gewesen Myelinformen hervorzubringen, zu deren Bildung, wie allen Ausbreitungserscheinungen, nothwendig *drei* Flüssigkeiten gehören.

Augenscheinlich beruht also obige Aeusserung Quincke's auf einen Irrthum und ich habe desshalb bisher keine Veranlassung genommen, meine Ansicht über die Existenz fliessender Krystalle zu ändern.[1]) Immerhin muss die Analogie zugegeben werden, auch hatte ich selbst bei meinen früheren Beobachtungen über Myelinformen[2]) Erscheinungen bemerkt, welche grosse Aehnlichkeit zeigten mit den später bei den fliessenden Krystallen beobachteten. Hiedurch kam ich auf den Gedanken, es möchten vielleicht auch bei der Bildung der Myelinformen fliessende Krystalle eine Rolle spielen und damit eine Reihe weiterer Beispiele für diese eigenartigen krystallinischen Körper gewonnen sein.

Aus diesem Grunde habe ich die Versuche des Hrn. G. Quincke mit verschiedenen Abänderungen wiederholt und gebe nachstehend die erzielten Resultate.

I. Die Emulsionsbildung.

Bringt man unter einem uhrglasförmigen Deckglas[3]) einen Tropfen Oelsäure (zweckmässig mit rother Fettfarbe[4]) gefärbt) zusammen mit schwacher Seifenlösung (ölsaurem Kali) einerseits und Wasser andererseits, so entstehen lebhafte Contactbewegungen; der Rand des Oelsäuretropfens erhält starke Einbuchtungen, in welchen Wirbelbewegungen mit solcher Heftigkeit auftreten, dass die zwischen zwei solchen Einbuchtungen liegende Oelsäuremasse, Fig. 1, schliesslich abgeschnürt wird und als rundes Tröpfchen, welches sich allmählich mit einer Seifenhaut umkleidet, selbständig weiterwandert. So löst sich ein Tröpfchen nach dem andern ab und diese Tröpfchen können, der Seifenhaut wegen, sich nicht wieder vereinigen. Die ursprünglich zusammenhängende Oelsäuremasse

1) Vgl. O. L., Electricität und Licht, p. 356. § 208. 1895.

2) O. L., Molecularphysik **1.** p. 522. Fig. 279 u. p. 280. 1888.

3) Vgl. O. L., Molecularphysik **1.** p. 121. Fig. 77. Im folgenden wurden fast auschliesslich solche Deckgläser benutzt.

4) Zu beziehen von E. Merck in Darmstadt

verwandelt sich also in ein Aggregat getrennter kleiner Tröpfchen — in eine *Emulsion.* [1])

Diese Erscheinung kann man im Sinne Quincke's bezeichnen als „freiwillige Bildung von Blasen und Schaum durch ölsaure Salze". Sie ist aber wohl zu unterscheiden von der „Myelinbildung", obschon in diesem Falle häufig *scheinbar* kugelförmige Tröpfchen mit flüssigem Inhalt entstehen, welche mit einer Seifenmembran umgeben sind. In Wirklichkeit ist der Inhalt dieser Myelinkugeln stets von syrup- oder gallertartiger Consistenz und sie werden nicht durch heftige Strömungen erzeugt und abgestossen, sondern bilden sich in vollkommener Ruhe.

II. Myelinbildungen mit Oelsäureüberzug.

Nach Quincke [2]) entstehen die Myelinformen dadurch, dass Seifenkrystalle von einer dünnen Oelsäurehaut umschlossen werden, durch welche Wasser hindurchdiffundirt, sodass das Volumen des Inhalts zunimmt und die Oelsäureblase unter Auflösung der eingeschlossenen Krystalle beständig wächst und sich unter Umständen zu einer cylindrischen Röhre ausdehnt. Letzteres geschieht dann, wenn sich die durch Auflösen der Seifenkrystalle im Innern entstehende Seifenlösung an der äusseren Grenze der Oelsäurehaut gegen Wasser ausbreitet, wozu nothwendig ist, dass die Seifenlösung die Oelsäurehaut durchdringt.

Nach meinen Beobachtungen trifft diese Erklärung Quincke's, welche schon an sich zu mancherlei Bedenken Anlass gibt, keineswegs zu, wenn auch als richtig anerkannt werden muss, dass die Bildung der Myelinformen nothwendig auf Contactbewegung zurückgeführt werden muss.

Bringt man — wieder unter uhrglasförmigem Deckglas — einen Tropfen Wasser, einen Tropfen Oelsäure, welche durch rothe Fettfarbe dunkelroth gefärbt ist, und etwas ölsaures Kali zusammen, so beobachtet man da, wo sich die drei Körper berühren, Folgendes:

Die rothe Oelsäure dringt zunächst, wie in Fig. 2 angedeutet ist, langsam in die Seife, d. h. in den Zwischenraum

1) Vgl. auch O. L., Wied. Ann. **43.** p. 516. 1891.
2) Quincke, Wied. Ann. **53.** p. 630. 1894.

zwischen derselben und den einschliessenden Glasplatten ein, sodass nach einiger Zeit die Färbung etwa bis zur Grenze des punktirten Gebietes (Fig. 2) vorgedrungen ist. Ueberall wo sich diese gefärbte, d. h. mit Oelsäure überzogene Seife mit Wasser in Contact befindet, sieht man Myelinformen hervorwachsen, während an der ölsäurefreien Seifenoberfläche solche nicht entstehen.

Dass auch die Myelinformen selbst mit einer Oelsäureschicht überzogen sind, erkennt man aus ihrer rothen Färbung, sowie daran, dass bei Zusatz von Alkohol zum Wasser, welcher die dünne Oelsäurehaut auflöst, das Wachsthum der Myelinformen bald aufhört und deren Oberfläche nicht mehr glatt, sondern corrodirt erscheint. Beim Erwärmen wird die Oberfläche der Myelinformen ebenfalls corrodirt und die Oelsäurehaut zieht sich in zahlreiche kleine Tröpfchen zusammen.

Dass das Innere der Myelinformen frei von Oelsäure ist und nur Seife enthält, erkennt man, wenn man einen Tropfen ungefärbter Oelsäure darüber fliessen lässt, wobei sie von dieser benetzt werden und nun, sich allmählich auflösend, mit corrodirter Oberfläche ebenso erscheinen, wie gleich geformte Stückchen ölsauren Kalis, welche man in die Oelsäure hineinbringt.

Ist somit zuzugeben, dass die Myelinformen mit einer dünnen Oelsäureschicht bedeckt sind und dass diese Hülle zu ihrer Entstehung durchaus nothwendig ist, so erscheint es doch ganz unzulässig die Gebilde als „Oelsäureblasen" zu bezeichnen mit mehr oder minder *wässrigem* Inhalt, dessen Volumen durch Diffusion von Wasser durch die Oelsäure hindurch vergrössert werden soll. Der Inhalt ist vielmehr gallertartig und bleibt es, wie grosse Dimensionen die Gebilde auch annehmen mögen und seine Consistenz ändert sich dabei nicht im geringsten, so dass eine allmähliche Verdünnung durch Wasser nicht nachgewiesen werden kann. Keinesfalls kann somit die Volumenvermehrung des Seifenkörpers der Myelinformen als Ursache ihres Wachsthums betrachtet werden.

Die Fig. 3a zeigt ein durch Methylenblau dunkelblau gefärbtes Myelingebilde mit blasserer Hülle, welche an der knopfförmigen Verdickung geplatzt ist. Fig. 3b zeigt dasselbe Gebilde, nachdem es durch Verschieben des Deckglases in die Länge gezogen wurde. Die farblose Hülle ist offenbar

nicht eine flüssige Oelsäurehaut, sondern eine minder stark gefärbte feste Seifenmasse, welche sich um die stärker gefärbte herumgelagert hat. Man kann ein solches Gebilde durch Hin- und Herschieben oder Drücken des Deckglases zu einem langen Faden ausziehen oder zu einem kurzen dicken Körper zusammenstauchen oder auch plattdrücken; nach Aufhören der Kraftwirkung kehrt es, wenn die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wurde, immer wieder in seine anfängliche Form zurück und wurde es zerrissen, so platzt es nicht etwa, indem es einen flüssigen Inhalt entlässt, sondern reisst auf wie ein fester Körper, der nur alsbald sich abrundet und myelinartige Fortsätze treibt wie das ursprüngliche Gebilde.

Wie ist nun aber ein Wachsthum der Myelinformen möglich, da der Stoff hierfür nicht aus dem umgebenden Wasser kommen kann?

Die Lösung dieser Frage erhält man, wenn man das Präparat von Neuem betrachtet, nachdem die Seife an der Grenze gegen Wasser durch Ausbreitung der dunkelrothen Oelsäure auf grössere Ausdehnung dunkelrothe Farbe angenommen und die Bildung der Myelinformen weiter fortgeschritten ist. Dieselbe findet nicht ganz gleichmässig statt, sondern einzelne Stellen erscheinen bevorzugt und dort bilden sich wirre Knäuel von vielfach gewundenen und gedrehten Seifenfäden und anders geformte Myelinbildungen (Fig. 4), welche nach aussen hin stark roth gefärbt sind, dagegen da, wo sie aus der dunkelrothen Seifenrinde hervorbrechen, *fast farblos* erscheinen. Das Material zur Bildung der Myelinformen stammt also aus dem ungefärbten Innern des Seifenkörpers, sie werden aus der Seife gewissermaassen herausgedrückt, wie Würste aus einer Wurstmaschine. Durch Erwärmen kann man das Herauspressen etwas beschleunigen, beim Abkühlen werden sie aber alsdann zunächst wieder etwas zurückgesaugt.

Welches ist nun die treibende Kraft? Offenbar kann es sich nur um Wirkungen der Oberflächenspannung handeln und wir werden desshalb zweckmässig nach ähnlichen Wirkungen der Oberflächenspannung Umschau halten. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich mehrere Beispiele dieser Art beschrieben.

1) O. L. Wied. Ann. **43**. p. 516. 1891.

Lässt man einen Tropfen einer Flüssigkeit *A*, welche nicht mit der Flüssigkeit *B*, wohl aber mit der Flüssigkeit *C* mischbar ist, die selbst wieder sich mit der Flüssigkeit *B* mischen kann, durch die diffuse Grenze zwischen den Flüssigkeiten *B* und *C* hindurchwandern (Fig. 5), so sieht man, den Tropfen plötzlich, sobald er diese Grenze erreicht, gewissermaasen nach der Seite von *C* hin explodiren, als ob er in eine gespannte elastische Membran eingeschlossen wäre, welche da, wo sie mit *C* in Berührung kam, ein Loch erhalten hat.

Die Wirkung ist am einfachsten aufzufassen als Wirkung des „*Binnendruckes*", welcher allenthalben auf der Oberfläche des Tropfens wirkt, solange sich derselbe in der Flüssigkeit *B* aufhält, aber verschwindet, sobald er in die Flüssigkeit *C* eintritt. Die Molecüle des Tropfens, welche zuvor durch den Binnendruck zusammengehalten waren, verbreiten sich nun vermöge der ihnen innewohnenden kinetischen Energie (*des osmotischen Druckes*) mit grosser Kraft in die Zwischenräume zwischen den Molecülen *C* und würden sich mit grösster Schnelligkeit in dem ganzen von der Flüssigkeit *C* erfüllten Raume ausbreiten (ähnlich wie die Verbrennungsgase eines explodirenden Körpers), wenn sie nicht durch die überaus grosse Reibung an den Molecülen der Flüssigkeit *C*, welche sich mit gleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung in den Tropfen *A* hineinstürzen, behindert würden. In Folge dieser gegenseitigen Reibung erfolgt die Mischung nur langsam — es tritt *Diffusion* ein.

Ersetzen wir den Tropfen *A* durch einen sehr weichen festen Körper (oder ein Aggregat von mehreren Körpern von festem Aggregatzustand, zu dessen dauernder Deformation bereits die geringe Kraft der Oberflächenspannung zureicht), so werden wir eine entsprechende Gestaltänderung bemerken, sobald er die Grenze zwischen *B* und *C* erreicht, er wird Myelinformen bilden.

Ein solcher Körper ist die Kaliseife, das ölsaure Kali. Bringen wir dasselbe unter dem Mikroskop mit einem in Wasser suspendirten Tropfen Oelsäure in Berührung — was am einfachsten mit den bei der Myelinbildung entstehenden dünnen Seifenfäden zu erreichen ist, so beobachten wir, dass dieser weiche Körper sich ganz wie eine Flüssigkeit von weit

geringerer Oberflächenspannung als Oelsäure sich an dieser auszubreiten sucht und stark auseinandergezerrt wird.

Befindet sich also ein mit Oelsäure nahezu vollständig umhülltes Stück Seife in Wasser, so wird es durch die Oberflächenspannung der umhüllenden Oelsäure an deren Grenze gegen das Wasser so stark zusammengedrückt, dass es an der Stelle, wo dieser Druck nicht wirkt, in Form eines cylindrischen Fadens, als Myelinform herausgepresst wird (Fig. 6). Diese Wirkung wird auch dann noch eintreten müssen, wenn die Oberflächenspannung zwischen Oelsäure und Seife nicht geradezu Null, sondern nur sehr viel kleiner ist als diejenige zwischen Oelsäure und Wasser, sie würde aber unmöglich werden, wenn Oelsäure gegen Seife und Wasser die gleiche Oberflächenspannung hätte.

Wenn nun gesagt wurde, die Myelinformen werden heraus*gepresst*, so ist dies eigentlich nicht ganz correct. Das Austreten erfolgt durch Wirkung der Bewegungsenergie der Molecüle und kann ebenso gut als ein Heraus*saugen* durch die Wirkung der Oberflächenspannung betrachtet werden.

Die Oelsäure welche sich an den Seifenklumpen Fig. 6 nach oben hin auszubreiten sucht, wird durch ihre Oberflächenspannung zurückgezogen und zieht die Seife nach sich, welche infolgedessen in der Axe des entstandenen Auswuchses in der Richtung des Pfeiles nachdringen muss.

Die Wirkung wird auch dieselbe bleiben, wenn auch an einer zweiten, dritten . . . Stelle der Seifenmasse Auswüchse erfolgen oder wenn die umhüllende Oelsäure an irgend einer Stelle nicht geschlossen ist.

Die Fig. 7 zeigt z. B. einen halbbegrenzten d. h. auf einer Seite offenen Oelsäuretropfen, welcher sich an der diffusen Grenze einer alkoholischen Seifenlösung mit Wasser befindet. Durch Ausbreitung der Seifenlösung an der Oberfläche der Oelsäure und Entziehung des Alkohols durch das Wasser hat sich dort eine Seifenrinde gebildet, in deren Poren sich Oelsäure hineinzieht und dadurch die Bildung von Myelinformen in das Wasser hinein verursacht.

Das Herausquetschen oder Herausziehen der Seifenfäden aus einer Oeffnung von bestimmter Grösse erklärt sehr gut die oft merkwürdig gleichmässige cylindrische Form selbst sehr

langer Fäden, welche bei Annahme der Quincke'schen Auffassung von Hineindiffundiren von Wasser in die Seife und dadurch bewirkte Volumenzunahme ganz unverständlich wäre.

Es wird auch verständlich, weshalb sehr häufig die Fäden zu einer doppelgängigen Spirale verdreht sind.

Hat sich beispielsweise durch eine Strömung im Wasser das Ende eines Fadens, wie Fig. 8 zeigt, hakenförmig umgebogen, so wird die Contactbewegung in der Seife an der Biegung, welche nunmehr statt der Spitze *Vegetationspunkt* geworden ist, nicht mehr ringsum gleichmässig erfolgen, sondern auf der Aussenseite stärker, sodass sich hier die Fäden stärker strecken müssen als an der inneren Seite. Die naturgemässe Folge ist eine Neigung zur Krümmung, welche nur dadurch befriedigt werden kann, dass sich die beiden aneinanderliegenden Theile des Fadens spiralförmig umeinander verdrehen, entweder bei vollkommener Symmetrie wie Fig. 8b zeigt oder bei weniger vollkommener wie Fig. 8c.

Hiermit erscheinen alle Unklarheiten bezüglich der Myelinbildung beseitigt. Man wird auch die Erklärung dazu benutzen können, bessere Methoden zur Erzeugung der Gebilde aufzusuchen als bisher bekannt sind. Es wird zweckmässig sein, die Deformation der Seife durch möglichste Verdünnung derselben und durch Verminderung der Oberflächenspannung gegen die Oelsäure zu erleichtern. Ich erreichte dies durch einen Zusatz von Alkohol. Die Oelsäure und den zur Sichtbarmachung der Formen geeigneten Farbstoff wird man, wie bereits Quincke gethan, zweckmässig der Seife selbst beimischen. In der That erhielt ich sehr schöne und grosse Myelinformen, als eine Mischung von Kaliseife, Oelsäure, Alkohol und rother Fettfarbe in blaugefärbtes Wasser eingetragen wurde. Auch Terpentinöl an Stelle des Alkohols war von gutem Einfluss.

III. Myelinformen ohne Oelsäurehaut.

Dass die Bildung der Myelinformen nicht eine specifische Wirkung der Oelsäurehaut ist, kann man leicht daran erkennen, dass die Myelinformen auch auftreten können in Flüssigkeiten, in welchen Oelsäure sehr leicht löslich ist, sodass ein dünner

Ueberzug derselben auf den Seifenfäden ganz undenkbar ist. Dasselbe ergibt sich daraus, dass sich die Fäden besonders gut beim Erwärmen bilden, wodurch die Auflösung der Oelsäure nur beschleunigt werden müsste, und zwar selbst dann noch, wenn auch die Seifenfäden selbst sich aufzulösen beginnen und deshalb an Dicke rasch abnehmen.

Wurde beispielsweise ein Tropfen Acetal an die Grenze von Kaliseife (ohne Oelsäure) und Wasser gebracht, Fig. 9, so sah man alsbald eine lebhafte Entwicklung von Myelinformen in das Acetal hinein. Dasselbe war der Fall bei Ersetzung des Acetals durch mineralisches Maschinenschmieröl, Petroleum, Olivenöl, Xylol, Ligroin, Essigäther, Benzol, Schwefeläther, Chloroform u. dgl. Bei manchen Flüssigkeiten wie Monobromnaphtalin, Zimmtsäureäthyläther, Mandelöl, Anilin, Zimmtöl etc. wurden Myelinformen (von kugelförmiger Gestalt) nur beim Erwärmen erhalten. Mit Lavendelöl, Caprylalkohol, Propylalkohol, Glycerin, Aceton etc. entstanden keine Myelinformen.

Offenbar ist in diesen Fällen von Myelinbildung die Wirkung der Oelsäure ersetzt durch die Wirkung der die gallertartige Seife bekleidenden Seifenlösung, welche gegen ölartige Flüssigkeiten genügende Oberflächenspannung besitzt, um den erforderlichen Druck auf die Seife auszuüben, während diese selbst nur sehr geringe Spannung an ihrer Grenze gegen das Oel diesem Drucke entgegenzusetzen vermag.

IV. Die Doppelbrechung der Myelinformen.

Wie Quincke richtig bemerkt, ist die Doppelbrechung, welche die Myelinformen zwischen gekreuzten Nicols zeigen, durch eingelagerte Seifenkrystalle bedingt. Unter Umständen erhält man Myelinformen, welche keine solchen Krystalle enthalten, man kann auch bei fortgesetztem Wachsthum das Einwandern von Krystallen in dieselben aus der gallertartigen Seifenmasse, aus welcher sie herausgepresst werden, deutlich beobachten. Es dürfte auch richtig sein, dass diese Krystalle saures ölsaures Kali mit Krystallwasser sind. Ich habe mich hiervon durch folgenden Versuch überzeugt. Etwas Kaliseife wurde in Propylalkohol aufgelöst und unter dem uhrglasförmigen Deckglas mit destillirtem Wasser umgeben. Man

sah alsbald aus der nicht doppelbrechenden gallertartigen Lösung sehr stark doppelbrechende grosse Krystalle in das Wasser hineinwachsen von derselben Form und Weichheit, wie die in den Myelinformen beobachteten, welche nur durch Wasseraufnahme entstanden sein konnten.

Dieselben wurden auch aus nicht allzu concentrirten alkoholischen Seifenlösungen erhalten und zwar vereinzelt, in der im übrigen nicht doppeltbrechenden Masse, und in sehr concentrirten Lösungen, in welchen sie nicht auftraten, konnten sie durch geringen Wasserzusatz wieder zum Vorschein gebracht werden.

Kleinere Krystalle kann man durch Hin- und Herschieben des Deckglases zum Rollen bringen, die kleinsten werden auch häufig durch Flüssigkeitsströmungen herumgerollt, sodass man sich davon überzeugen kann, dass es sehr unvollkommen ausgebildete tetragonale Pyramiden sind, wie bereits an anderem Orte dargelegt wurde.[1])

Die Formen sind gewöhnlich, wie Fig. 10 zeigt, verzerrt, doch sind die Verzerrungen (Verlängerungen in der Richtung der Hauptaxe durch Parallelverwachsung mehr oder minder zahlreicher Individuen) derselben Art, wie wir sie auch an anderen Krystallen bemerken, sodass hierin nichts aussergewöhnliches gefunden werden kann.

Hr. Quincke ist nun der Meinung, diese Krystalle[2]) seien starre Körper, welche nur durch die sie verbindende (nach ihm flüssige) Masse und die umschliessende Oelhaut zu einem weichen biegsamen Aggregat verbunden wurden und die von mir beobachteten „fliessenden“ und „flüssigen“ Krystalle seien ebenfalls nur derartige plastische Aggregate starrer Krystalle. Diese Auffassung dürfte dadurch veranlasst worden sein, dass sich Quincke auf Beobachtung der ruhenden beschränkte. Wer unter Verwendung der von mir benutzten uhrglasförmigen Deckgläschen dieselben zu bewegen und zu deformiren versucht[3]), wird ohne

1) O. L., Zeitschr. f. phys. Chem. **18.** p. 91. 1895.

2) Zuweilen treten auch Büschel von Nadeln auf (insbesondere bei ölsaurem Ammoniak), welche davon verschieden und wirklich starr sind.

3) Natürlich gehört dazu einige Uebung, die man sich am besten durch Bestimmung der Krystallform von bekannten Substanzen durch Umherrollen der Krystalle unter dem Mikroskop verschafft. Vgl. O. L., Krystallanalyse, Leipzig, W. Engelmann, p. 37. 1891, und Molecularphysik **2.** p. 541. 1889.

weiteres den Irthum erkennen. Wir haben in diesen Seifenkrystallen geradezu ein ganz besonders schönes Beispiel fliessender Krystalle, welche hinsichtlich ihrer Consistenz die Mitte halten zwischen den früher von mir beschriebenen fliessend weichen Krystallen des Cholosterylbenzoats und des Azoxyanisols. Sie sind so weich, dass sie beim Strömen der Flüssigkeit um ein Hinderniss der Ausbiegung der Strömungslinien entsprechend sich deformiren und unter Umständen auch Tropfenform annehmen können.

V. Gleichgewichtsformen fliessend weicher Krystalle.

Zerdrückt man einen Krystall in kleinere Theile, so nimmt jeder derselben infolge der Wirkung der Oberflächenspannung — falls die umgebende Flüssigkeit nicht zu zähe ist — alsbald wieder einen Gleichgewichtszustand an, nämlich entweder:

a) polyedrische Krystallform oder

b) Tropfenform.

In der polyedrischen Form, im vorliegenden Fall derjenigen eines tetragonalen Octaeders, sind die Molecüle mit Ausnahme derjenigen dicht an der Oberfläche parallel gestellt, die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols ist also eine einheitliche, wie bei einem normalen starren Krystall (abgesehen von Complicationen in der Nähe der Oberfläche, welche an die Erscheinungen erinnern, welche man beim Uebereinanderschichten von Glimmerblättchen erhält).

In der Tropfenform richten sich die Axen aller Molecüle senkrecht zur Oberfläche des Tropfens und ein freischwebender kugeliger Tropfen erscheint deshalb zwischen gekreuzten Nicols wie ein Sphärokrystall mit schwarzem Kreuz oder bei Hinzufügen eines Gypsplättchens von Roth I. O. mit zwei blauen und zwei gelben Quadranten. Zuweilen löst sich auch das Kreuz in zwei helle und zwei dunkle Quadranten auf, was auf Unregelmässigkeiten der Structur schliessen lässt.

Wird ein zwischen Objectträger und Deckglas eingeklemmter Krystall durch Verschieben des Deckglases gerollt, so erleidet er eine Verdrehung seiner Masse, wie Fig. 11 andeutet.[1]) Die

1) Die entsprechenden Punkte der oberen und unteren, den Krystall vor bez. nach der Verschiebung darstellenden Figur sind durch dieselben Zahlen bezeichnet.

optischen Anomalien, welche durch Rauhigkeiten des Deckglases hervorgebracht sind, wandern mit diesem weiter, die vom Objectträger herrührenden bleiben dagegen stehen. Klebt ein Krystall, wie Fig. 12, an einigen Stellen a, b, an den Objectträger an, so wird er bei der Verschiebung (in der Figur durch Pfeile angedeutet) zu Streifen ausgezogen, welche fast gleichförmige Breite behalten und parallel und senkrecht zur Zugrichtung auslöschen. Sehr stark gezerrte Krystalle zerfallen schliesslich in Krystalltröpfchen.

Wird ein Krystall gebogen (Fig. 13a), so verlaufen an der Biegungsstelle die Auslöschungsrichtungen fächerartig, d. h. in der Richtung der Krümmungsradien. Klebt etwa ein Krystall an den Enden fest und wird in der Mitte durch eine Flüssigkeitsströmung mitgenommen, so nimmt er U-förmige Gestalt an (Fig. 14). Wiederholt sich diese Deformation nacheinander bei mehreren Krystallen, so entstehen leiterartige Gebilde (Fig. 14b).[1]) Kleben die Krystalle nur an einem Ende an, so können ähnliche Formen entstehen, wobei eine Stange der Leiter fehlt.[2]) An der Stelle, wo die Sprossen der Leiter eingefügt sind, zeigt sich häufig eine Unstetigkeit, ebenso wie beim Biegen eines einzelnen Krystalls (Fig. 13b).

Verschmelzen zwei getrennte Krystalle in schiefer Stellung (Fig. 15a), so suchen sie sich allmählich in gleiche Richtung zu begeben und erscheinen dann als ein einziges Individuum, wie Fig. 15b andeutet.

Bei zwei gleich orientirten Krystallen Fig. 16a und b und 17a und b erfolgt das Verschmelzen beim Zusammenbringen sofort, sodass keine Trennungslinie mehr sichtbar ist und das Aggregat einheitlich auslöscht (Fig. 16c bez. 17c).

Kleine frei schwebende Kryställchen verschmelzen nach und nach ganz von selbst zu grösseren Complexen, ähnlich wie kleine Tröpfchen eines flüssigen Niederschlags sich von selbst zu grösseren vereinigen. Diese Complexe sind entweder homogen, d. h. sie zeigen im polarisirten Licht einheitliche Auslöschung, wenn die Orientirung der Bestandtheile beim Zusammenfliessen wenig verschieden war; andernfalls bestehen

1) Vgl. auch Molecularphysik **2**. p. 221 u. 222. 1889.
2) Vgl. Quincke, Wied. Ann. **53**. p. 614. 1895.

sie, wie die in Fig. 18 dargestellten Beispiele, aus zwei oder mehr Theilen mit verschieden gerichteter Auslöschung, analog den Zwillings- und Drillingsbildungen bei gewöhnlichen Krystallen. Es scheint auch, dass sie, wenn ähnlich wie bei letzteren die Krystallaxen einen bestimmten Winkel bilden, von besonderer Beständigkeit sind, während sie anderenfalls die Tendenz haben, in einheitliche Individuen überzugehen, indem die beiden Theile sich so lange drehen, bis die Orientirung dieselbe geworden ist.

Bei Versuchen über dieses Verschmelzen der Krystalle ist es zweckmässig, Präparate zu verwenden, welche über Nacht gestanden haben, sodass die Seifenlösung möglichst gleichmässig geworden ist. Bei neu hergestellten Präparaten verschwinden die Krystalle bei der Bewegung bald, indem sie dabei mit weniger concentrirten Theilen der Lösung in Berührung kommen.

Ausser durch Auflösung können übrigens die Krystalle auch dadurch zum Verschwinden kommen, dass sie in die Tropfenform übergehen. Die Molecüle stellen sich dann anscheinend mit ihrer Axe senkrecht zur Oberfläche, also zur Glasfläche und zum Rande des Präparates, wie Fig. 19 andeutet, sodass die Mitte zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheint und nur der Rand mit Ausnahme der Stellen, wo die Richtung der Molecülaxen mit einer der Schwingungsrichtungen des Nicols übereinstimmt, hell leuchtend hervortritt. Hebt man in diesem Falle das Deckglas etwas oder drückt es stark herunter, so entstehen an einzelnen Stellen, wo sich Staubtheilchen, Luftbläschen u. dgl. an das Glas angesetzt haben, Störungen der Structur, wie sie Fig. 20 andeutet. Um die betreffende Stelle bildet sich gewissermaassen ein halber Sphärokrystall, welcher auch, wie ein wirklicher, ein schwarzes Kreuz zeigt. Grössere Luftblasen umgeben sich als Theile der freien Oberfläche stets mit einem hellen Rand, auf welchem, wie bei Fig. 19, die zugehörigen Theile des schwarzen Kreuzes sichtbar werden.

Im gewöhnlichen Lichte treten die in Fig. 20 dargestellten Structurstörungen durch Lichtbrechung (besonders bei schiefer Beleuchtung oder im Schlierenapparat) als kreisrunde Flecke mit einem feinen dunklen Punkt in der Mitte hervor, welche

einigermaassen mit kleinen durchsichtigen Tröpfchen Aehnlichkeit haben, indess durch den centralen Punkt leicht von solchen zu unterscheiden sind. Zuweilen erscheint ein Präparat mit solchen scheinbaren Tröpfchen ganz besät. Bei einem Druck auf das Deckglas verschwinden sie und beim Nachlassen kommen sie aufs neue zum Vorschein.

Aehnliche Structurstörungen zeigen sich öfters auch beim Zusammenfliessen von Krystallen. Haben sich z. B. zwei gleich orientirte Krystalle vereinigt, so kann bei Dunkelstellung an der Schweissfuge ein kleines schwarzes Kreuz auftreten, zwischen dessen Armen vier helle Quadranten liegen (Fig. 21 a). Dasselbe weist darauf hin, dass an der betreffenden Stelle die Vereinigung infolge einer vorhandenen kleinen Störung noch nicht vollkommen vollzogen ist, sodass dort noch gemäss Fig. 21 b die Molecüle strahlenförmig um das Hinderniss herum gruppirt geblieben sind.

Aehnliche Kreuze zeigen sich da, wo viele Krystalle dicht nebeneinandergelagert sind, sodass sie sich in polygonalen Grenzlinien berühren, ohne übereinstimmende Orientirung angenommen zu haben. Da, wo diese Grenzlinien den Schwingungsrichtungen des Nicols parallel sind, erscheinen sie, wie bei Fig. 22 a, intensiv schwarz, und in der Mitte des Polygons (gewöhnlich ein Quadrat) erscheint inmitten eines hellen Hofes ein kurzes schwarzes Kreuz. Bei Drehung des Präparates um 45° treten, wie bei Fig. 22 b, die Diagonalen als scharfes schwarzes Kreuz hervor und die Grenzlinien werden hell. Man kann daraus schliessen, dass die Molecülaxen am Umfang senkrecht zu der Grenzlinie stehen, in der Mitte dagegen strahlig um den Mittelpunkt orientirt sind. In den vier Sectoren ist die Lage eine ungleichmässige, da sich bei Drehung des Analysators daselbst Veränderungen der Helligkeit geltend machen, welche auf Bildung elliptisch polarisirten Lichtes hinweisen.

In den Myelinformen sind, wie bei einem Krystalltropfen, am Rande die Molecülaxen stets senkrecht zur Randcurve, auch dann, wenn man einen ursprünglich cylindrischen Seifenfaden durch Stauchen in eine Form bringt, wie Fig. 22, oder wenn man wie bei Fig. 24 seitlich einen dünnen Faden herauszieht. Ueberlässt man solche deformirte Myelinformen sich

selbst, so kehren sie infolge der Wirkung der Oberflächenspannung und der richtenden Kraft der Molecüle (Elasticität) wieder in die normale Form zurück, selbst lange Fäden, wie in Fig. 24, welche beim Verschieben des an einer Stelle anklebenden Gebildes entstehen, werden ähnlich den *Pseudopodien* bei Amöben wieder vollständig eingezogen.

Karlsruhe, den 13. Aug. 1895.

Berichtigungen.

Bd. 55. (V. Biernacki)

p. 599 Z. 7 v. o. muss es statt: „Auditorium vorführen" heissen: „Auditorium vorführen könnte".

p. 599 Z. 13 v. o. muss es statt: „Entladung" heissen: „Entdeckung".

p. 601 Z. 14 v. u. muss es statt: „Anordnung zur Darstellung" heissen: „Anordnung neben den Apparaten zur Darstellung"

p. 601 Z. 2 v. u. lies: „Polarisationswinkel der electrischen Strahlen".

p. 602 Z. 9 v. o. muss es statt: „Galvanometernadel in *c*" heissen: „Galvanometernadel in *a*".

p. 603 Z. 8 v. o. muss es statt: „gekreuzten Spiegel gezeigt ist" heissen: „gekreuzten Spiegel geneigt ist".

p. 603 Z. 21 v. o. muss es statt: „den Lichtstrahl gegenüber" heissen: „den Lichtstrahlen gegenüber"

Bd. 56. (F. Kohlrausch)

p. 186 Z. 7 v. u. lies $^1/_{25}$ mm statt $^1/_{25}$ cm.

p. 192 lies dreimal E und ϵ statt E und E.

Zu p. 177 ist hinzuzufügen, dass schon Hr. Obach eine beiderseitige Verlängerung eines Brückendrahtes um je $4^1/_2$ x-mal den eigenen Widerstand vorgeschlagen hat.

Namenregister zum Jahrgang 1895.

A.

Aschkinass, E., Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers und Durchlässigkeit der Augenmedien für rothe und ultrarothe Strahlen **55**, 401.

Ascoli, M., Magnetische Schirmwirkung **54**, 381.

B.

Bauer, G., Methode zur experimentellen Bestimmung des specifischen Gewichtes von gesättigten Dämpfen **55**, 184.

Berichtigungen **54**, 760; **56**, 788.

Rerthold, G., Originalluftpumpe Otto v. Guericke's **54**, 724.

v. Bezold, W., Doppelbrechung electrischer Strahlen **54**, 752.

Biernacki, V., Objective Darstellung der Hertz'schen Spiegelversuche **55**, 599.

Bjerknes, V., Formen der multiplen Resonanz **54**, 58. — Electrische Resonanz **55**, 121.

Bleekrode, L., Magnetismus des Asbests **55**, 398.

Bock, A., Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation von Eisenstäben bei Magnetisirung **54**, 442. — Demonstration der Wirbelbewegung **56**, 131.

Boltzmann, L., Maxwell'sches Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten **55**, 223.

Borgesius, A. H., Interferenzrefractometer **54**, 221.

C.

Camerer, R., Totalreflexion des Lichtes an derben krystallinischen Substanzen **54**, 84.

Cantor, M., Condensation von Dämpfen **56**, 492.

Christiansen, C., Ursprung der Berührungselectricität **56**, 644.

Des Coudres, Th., Formel für Diffusionsvorgänge **55**, 213.

McCrae, J., Messung hoher Temperaturen mit dem Thermoelement und Schmelzpunkt einiger anorganischer Salze **55**, 95.

Culmann, P., Durch die schwächsten Felder erzeugte Magnetisirung des Eisens **56**, 602.

Czermak, P., Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie **56**, 353.

D.

Dahms, A., Gefrierpunkte binärer Gemenge heteromorpher Substanzen **54**, 486.

Drude, P., Elliptische Polarisation **54**, 191. — Electrische Dispersion **54**, 352. — Demonstration des electrischen Brechungsexponenten von Flüssigkeiten **55**, 633.

E.

Eder, J. M., u. A. Valenta, Spectren des Quecksilbers **55**, 479.

Einthoven, W., Isolationsvorrichtung gegen Erschütterungen der Umgebung **56**, 161.

Elster, J., u. H. Geitel, Lichtelectrische Untersuchungen an polarisirtem Lichte **55**, 684. — Lichterscheinungen in verdünnten Gasen durch electrische Schwingungen **56**, 733.

F.

Fomm, L., s. Graetz.
Forch, C., Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen **55**, 100.
Friedel, Ch., Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten **55**, 453.
Fromme, C., Selbstinduction und electrostatische Capacität von Drahtrollen **54**, 1.

G.

Galitzin, B., Verbreiterung der Spectrallinien **56**, 78.
Geitel, H., s. Elster.
v. Geitler, J., Hertz'sche Wellen **55**, 513.
Glan, P., Elastische Körper. I. Gestaltsänderungen **55**. 302. — II. Elastische Kräfte und Temperaturveränderungen bei Gestaltsänderungen **55**, 321. — III. Wärmeverbrauch bei Gestaltsänderungen **55**, 432. — IV. Vectoren der elastischen Körper **55**, 582. — V. Theorie des Lichtes als Wellenbewegung der gewöhnlichen Körper **54**, 509.
Goldstein, E., Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Salze **56**, 371.
Graetz, L., u. L. Fomm, Normale und anomale Dispersion electrischer Wellen **54**, 626.
Grotrian, O., Magnetisirung von eisernen Cylindern **54**, 452.

H.

Haga, H., Einfluss electr. Wellen auf den galvanischen Widerstand metallischer Leiter **56**, 571.
Hallwachs, W., Periodisches, magnet- und nachwirkungsfreies Quadrantelectrometer **55**, 170. — Interferenzrefractometer **55**, 282.
Hamburger, F., Farbenwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali **56**, 173.
Heinke, C., Condensatoren **54**, 577.
Herz, A., Potentialgradienten im positiven Theil der Glimmentladung **54**, 244.
Heydweiller, A., Innere Reibung von Benzol- und Aethyläther oberhalb ihres Siedepunktes **55**, 561. s. Kohlrausch.
Himstedt, F., Absolute Widerstandsmessnng **54**, 305. — Selbstinductionscoefficienten von Drahtspulen **54**, 335.
Holborn, L., u. W. Wien, Messung hoher Temperaturen **56**, 360.
Holst, H., s. Prytz.
Holtz, W., Influenzmaschine mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben **54**, 181.
Hrabowski, K., Spannungs- und Beschleunigungsmesser **56**, 768.

J.

Jaumann, G., Lichtemission **54**, 178. — Inconstanz des Funkenpotentiales **55**, 656.
John, Ch. E. St., Lichtemissionsvermögen der Körper bei hohen Temperaturen und Auerbach'scher Brenner **56**, 433.
Jones, E. Taylor, Magnetische Tragkraft **54**, 641.
Julius, W. H., Erschütterungsfreie Aufstellung **56**, 151.

K.

Kaufmann, W., Bewegungen geschlagener Saiten **54**, 675.
Ketteler, E., Gleichungen der electromagnetischen Lichttheorie **55**, 525. — Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen **55**, 540. — Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen, Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen **56**, 56.
Klemenčič, I., Wärmeentwickelung in Drähten durch electrische Schwingungen **54**, 755. — Circulare Magnetisirung von Eisendrähten **56**, 574.
Knoblauch, O., Fluorescenz von Lösungen **54**, 193.
Knox, W. F., Leitungsvermögen wässeriger Lösungen der Kohlensäure **54**, 44.
Koch, K. R., Normalbarometer **55**, 391; **56**, 175.
Kohlrausch, F., u. A. Heydweiller, Widerstandsänderung von Lösungen durch constante electrische Ströme **54**, 385.
Kohlrausch, F., Wheatstone-Kirchhoff'sche Brücke **56**, 177.

Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen **56**, 185.
Kolàček, F., Magnetkraftlinien und Hall'sche Phänomen **55**, 503. — Wirkungen eines variablen Magnetfeldes auf geschlossene Stromleiter; Selbstinductionscoefficienten **55**, 604.
König, W., Fälle achromatischer Interferenzen **55**, 1.
Kutta, W., Stefan'sche Calorimeter **54**, 104.

L.

Lang, R., Dielectricitätsconstante der Gase und ihre chemische Werthigkeit **56**, 534.
Lebedew, P., Doppelbrechung der Strahlen electrischer Kraft **56**, 1.
Lecher, E., Unipolare Induction **54**, 276.
Lehmann, O., Aureole und Schichtung beim electrischen Lichtbogen und bei Entladungen in verdünnten Gasen **55**, 361. — Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen **56**, 304. — Contactbewegung und Myelinformen **56**, 771.
Lenard, P., Absorption der Kathodenstrahlen **56**, 255.
Lietzau, W., Polarisationscapacität des Quecksilbers **55**, 338.
Linde, F., Dielectricitätsconstanten verflüssigter Gase und die Mossotti-Clausius'sche Formel **56**, 546.
Lohnstein, Th., Capillaritätsconstanten **54**, 713.
v. Lommel, E., Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante **56**, 741.
Luggin, H., Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen **56**, 347.
Lummer, O., s. Wien, W.

M.

Mack, K., Doppelbrechung electrischer Strahlen **54**, 342; **56**, 117.
Mebius, C. A., Glimmentladung in der Luft **54**, 520.
Merritt, E., Dichroismus von Kalkspath, Quarz und Turmalin für ultrarothe Strahlen **55**, 49.
Meyer, G., Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten **56**, 680.
Myers, J. E., Einfluss gelöster Gase auf das Silbervoltameter **55**, 288. — Faraday'sches Gesetz bei Strömen von Reibungselectricität **55**, 297.

N.

Neesen, F., Selbstthätige Kolbenquecksilberluftpumpe **55**, 732. s. Paalzow.

O.

Oberbeck, A., Electrische Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen **55**, 623. — Abkühlende Wirkung von Luftströmen **56**, 397.
Olszewski, K., Kritische und Siedetemperatur des Wasserstoffs **56**, 133.

P.

Paalzow, A., u. F. Neesen, Durchgang der Electricität durch Gase **56**, 276, 700.
Paschen, F., Dispersion und Dielectricitätsconstante **54**, 668. — Wellenlängenscala des ultrarothen Flussspathspectrums **56**, 762.
Pflüger, A., Anomale Dispersionscurven von Farbstoffen **56**, 412.
Planck, M., Maxwell'sches Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz unter Gasmolecülen **55**, 220.
Pringsheim, E., Leitung der Electricität durch heisse Gase **55**, 507.
Prytz, K., u. H. Holst, Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei dessen Gefrierpunkt **54**, 130.

R.

Raps, A., Expansionsluftpumpe **55**, 556. — Compensationsapparat **55**, 737.
Reiff, R., Dispersionstheorie **55**, 82. Bewegung der Electricität in Lösungen und Metallen **56**, 42.
Riecke, E., Gleichgewicht zwischen einem festen, homogen deformirten Körper und einer flüssigen Phase, insbesondere über die Depression des Schmelzpunktes durch einseitige Spannung **54**, 731. —

Zustandsgleichung von Clausius **54**, 739.
Righi, A., Doppelbrechung der electrischen Strahlen **55**, 389.
Rubens, H., Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel **54**, 476. — Vibrationsgalvanometer **56**, 27.
Rühlmann, s. K. E. F. Schmidt.
Runge, C., Wellenlängen der ultravioletten Aluminiumlinien **54**, 44.

S.

Schmidt, G. C., s. E. Wiedemann.
Schmidt, K. E. F., u. H. Rühlmann, Holtz'sche Influenzmaschine **56**, 167.
Schmidt, W., Magnetisirung des Eisens durch sehr kleine Kraft **54**, 655; **56**, 176.
Schütz, J. R., Wirbelbewegungen in idealen Flüssigkeiten durch conservative Kräfte **56**, 144. — Incompressible Flüssigkeiten **56**, 148.
Silberstein, L., Dielectricitätsconstanten von Mischungen und Lösungen **56**, 661.
Straubel, R., Fraunhofer'sche Beugungserscheinungen **56**, 746.
Strecker, K., Electrische Leitung **54**, 434.

T.

Toepler, A., Absolute Temperaturbestimmung mittels bolometrischer Druckdifferenzen **56**, 603.

V.

Valenta, A., s. Eder.
Vogel, E., Galvanische Polarisation von Nickel, Kobalt und Eisen **55**, 610.
Vogel, H. W., Farbige Wasser der Caprenser Grotten, der Schweizer Eishöhlen und Yellowstonequellen **54**, 175. — Farbenwahrnehmungen **54**, 745.
Voigt, W., Piezo- und Pyroelectricität, dielectrische Influenz und Electrostriction bei Krystallen ohne Symmetriecentrum **55**, 701.
Volkmann, P., Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 und 40° C. **56**, 457.

W.

Warburg, E., Wärmeleitung und Temperatur der in Geissler'schen Röhren leuchtenden Gase **54**, 265. — Electrische Leitung und Convection in schwach leitenden verdünnten Lösungen **54**, 396. — Wirkung der Glimmentladung auf Bleioxyd **54**, 727.
Wassmuth, A., Princip des kleinsten Zwanges in der Electrodynamik **54**, 164.
Weber, M., Electromagnetische Zugkraft **54**, 30.
Weinstein, B., Zustandsgleichung der Körper und absolute Temperatur **54**, 544.
Wesendonck, K., Kritischer Zustand **55**, 577.
Wiedeburg, O., Oberflächenspannung von polarisirtem Quecksilber **55**, 64.
Wiedemann, E., u. G. C. Schmidt, Luminescenz **54**, 604. — Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand **56**, 18. — Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen **56**, 201.
Wien, W., Gestalt und Gleichgewicht der Meereswellen **56**, 100. s. Holborn.
Wien, W., u. O. Lummer, Strahlungsgesetz absolut schwarzer Körper **56**, 451.
Wiener, O., Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur **55**, 225.
Wood, R. W., Methode, die Dauer von Torsionsschwingungen zu bestimmen **56**, 171.

Z.

Zehnder, L., Durchlässigkeit fester Körper für den Lichtäther **55**, 65.
Zimanski, E., Elastisches Verhalten des Zinks bei verschiedenen Temperaturen **54**, 139.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

nalen
q
q

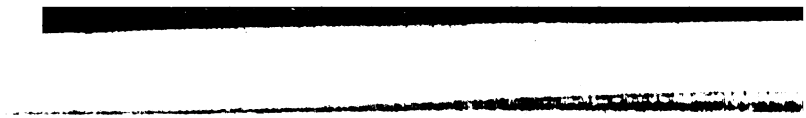


Fig.

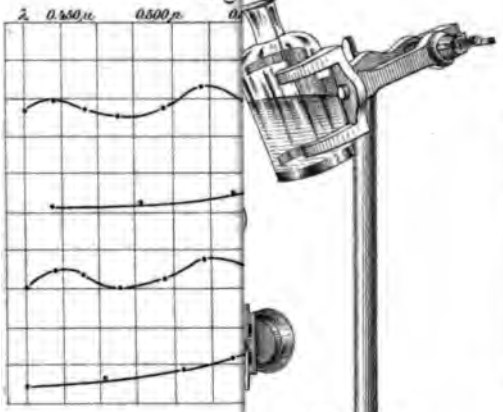


Fig.10.

Fi

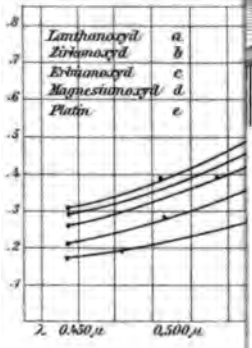


Fig.12.

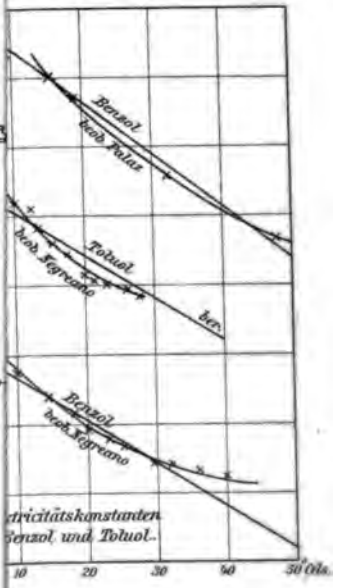


Fig. 8.

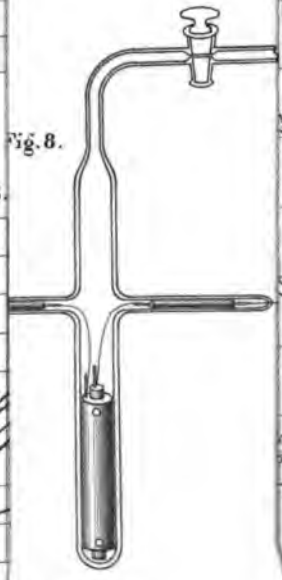
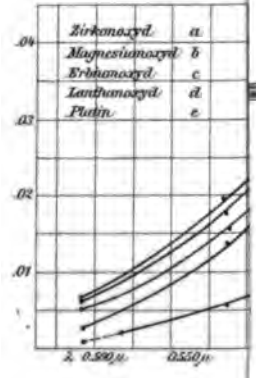
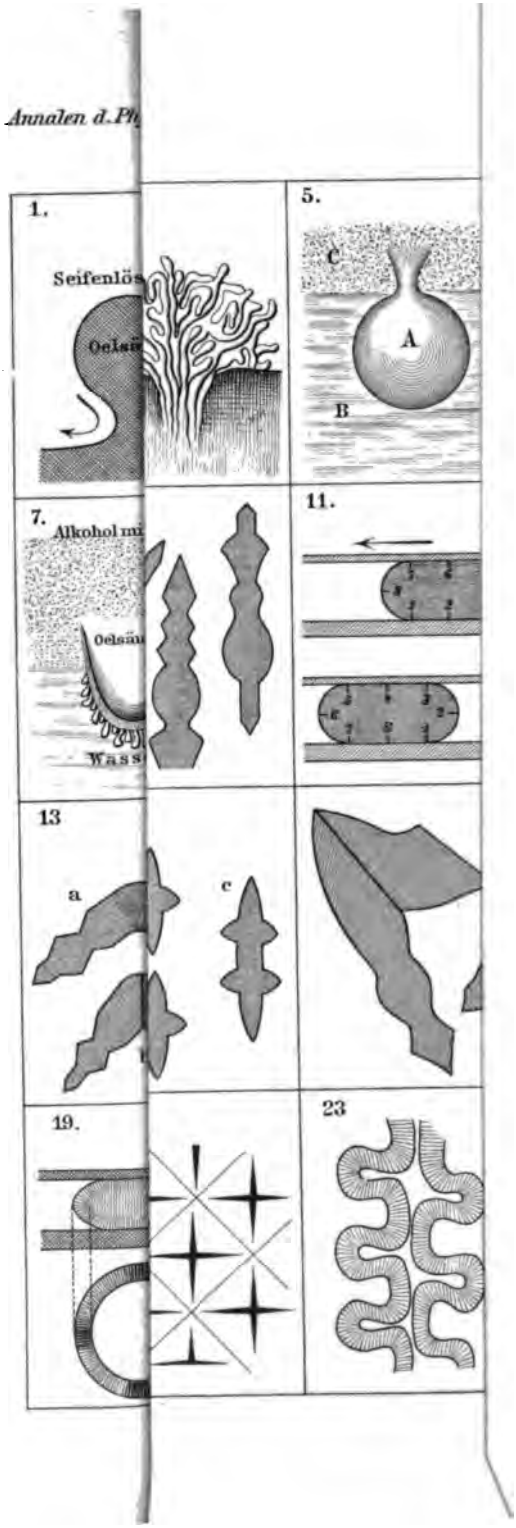


Fig. 3.




1.
Seifenlös
Oelsäu
5.
C
A
B
7.
Alkohol mi
Oelsäu
Wass
11.
13
a
c
19.
23

Geschlossen am 15. August 1895

1895. № 9.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 56. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE 292. BANDES 1. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

Inhalt.

		Seite
1.	**P. Lebedew.** Ueber die Doppelbrechung der Strahlen electrischer Kraft	1
2.	**E. Wiedemann und G. C. Schmidt.** Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand	18
3.	**H. Rubens.** Vibrationsgalvanometer	27
4.	**R. Reiff.** Ueber die Bewegung der Electricität in Lösungen und Metallen	42
5.	**E. Ketteler.** Eine neue Form der Gesetze der Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen und ihre Anwendung auf die Theorie der Totalreflexion an durchsichtigen Krystallen	56
6.	**B. Galitzin.** Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien	78
7.	**W. Wien.** Gestalt und Gleichgewicht der Meereswellen	100
8.	**A. Bock.** Ueber die objective Demonstration der Wirbelbewegung	131
9.	**K. Olszewski.** Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs	133
10.	**J. R. Schütz.** Ueber die Herstellung von Wirbelbewegungen in idealen Flüssigkeiten durch conservative Kräfte	144
11.	J. R. Schütz. Ueber eine bei der theoretischen Einführung incompressibler Flüssigkeiten gebotene Vorsicht	148
12.	W. H. Julius. Ueber eine Vorrichtung um Messinstrumente gegen die Erschütterungen des Bodens zu schützen	151
13.	W. Einthoven. Eine Isolationsvorrichtung gegen Erschütterungen der Umgebung	161
14.	K. E. F. Schmidt u. H. Rühlmann. Holtz'sche Influenzmaschine	167
15.	R. W. Wood. Eine einfache Methode die Dauer von Torsionsschwingungen zu bestimmen	171
16.	F. Hamburger. Ueber Farbenwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali	173
17.	K. R. Koch. Nachtrag zur Notiz: Ueber ein Normalbarometer für das Laboratorium	175
18.	W. Schmidt. Bemerkung zu seiner Abhandlung	176

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

17. *Nachtrag zur Notiz: Ueber ein Normalbarometer für das Laboratorium; von K. R. Koch.*

Auf p. 393 obiger Notiz habe ich bei der Construction des Barometers gesagt: „weiter schliesst sich dann das Rohr *c* an, in das zwei Electroden eingeschmolzen sind, um die Güte des Vacuums des Apparates nach Hrn. Grumnach's Vorschlag zu prüfen.“ Auf Hrn. Prof. Grumnach's Wunsch möchte ich berichtigend hinzufügen, dass Hr. Grumnach dies nicht nur vorgeschlagen (wie man missverstehend meinen könnte), sondern auch ein Barometer, bei dem das Vacuum in dieser Weise controllirt wird, wirklich ausgeführt hat. In Betreff der Construction desselben mag hier ausführlicher als in meiner Arbeit auf die Originalabhandlung[1]) verwiesen werden.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.

1) Grumnach, Metronomische Beiträge Nr. 4, Auszug in Wied. Ann. 21. p. 698. 1884.

18. *Bemerkung zu seiner Abhandlung; von Werner Schmidt.*

Der unter Nr. 5 in Band 54 erschienene Aufsatz über die „Magnetisirung durch sehr kleine Kräfte“ trägt nicht den Charakter einer Polemik gegen Hrn. Dr. Rössler-Berlin, vielmehr sind die zu Grunde liegenden Untersuchungen auf eine Anregung des genannten Herrn hin erfolgt, der mir seinerzeit nahe legte die strittigen Fragen noch einmal experimentell zu untersuchen, damit ein letzter Schiedsspruch von dritter Seite ohne Parteilichkeit gefällt würde.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vierspuliges astatisches

Spiegelgalvanometer,

Zweispuliges

Spiegelgalvanometer für technische Zwecke,

construirt von

Dr. H. du Bois und Dr. H. Rubens.

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze, Compensationsapparate mit Clarke's Normalelement, Rheostaten, Vorschaltwiderstände, Funkeninductoren, physikalische Apparate, Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate

nach **Elster** u. **Geitel** liefert

Louis Müller-Unkel, Braunschweig

(Inhaber: L. Müller-Unkel u. R. Müller-Uri.)

Glastechnische Werkstätten für Präcisionsarbeiten und Lager chem. u. physik. Apparate und Utensilien bester Art.

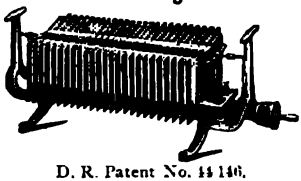
Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vortheilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffect.



Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

D. R. Patent No. 44146.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch,

Berlin O., Andreasstr. 72/73.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrösserungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von

A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Preiscourante auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut

von **A. Krüss** in **Hamburg.**

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt (Wttbg.)

Berlin, Wien, Paris, London.

74 höchste Auszeichnungen.

Patente in allen Ländern.

„Universal"-

Knet- und Misch-Maschinen.

Walzwerke, Pressen,

Pillenmaschinen, Siebwerke,

Trockeneinrichtungen

für die

gesammte Chemische Industrie,

besonders für

Farben,	Isolirmasse,
Kitte,	Kunststein,
Fette, Seifen,	Salben,
Düngmittel,	Linoleum,
Gummi,	Schiesspulver,
electr. Kohle,	Zündmassen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

von Lommel, Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Auflage. Mit 430 Figuren. 1895. ℳ 6.40, geb. ℳ 7.20

Christiansen, Elemente der theoretischen Physik. Deutsch von Joh. Müller. Mit einem Vorworte von E. Wiedemann. Mit 143 Figuren. ℳ 10.—

Beides sind vorzügliche Lehrbücher, die dem Anfänger wie dem Fortgeschritteneren vortreffliche Dienste leisten. Allseitig von der Kritik sehr anerkannt und empfohlen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Geschlossen am 7. October 1895.

1895. № 10.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 56. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE 296. BANDES 2. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den
12 Hefte (in 2 Bänden) umfassenden Jahrgang 36 M.

Inhalt.

Seite

1. F. Kohlrausch. Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke 177
2. F. Kohlrausch. Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen 185
3. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen 201
4. P. Lenard. Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen . . 255
5. H. Paalzow u. F. Neesen. Ueber den Durchgang der Elektricität durch Gase 279
6. O. Lehmann. Ueber Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen 304
7. H. Luggin. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen 347
8. P. Czermak. Die Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie 359
9. L. Holborn u. W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen. Zweite Abhandlung 360
10. A. Oberbeck. Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen 397
11. A. Pflüger. Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe 412

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf **besonderen Blättern** beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, **recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören**;
3) **Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte** (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit **Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl** aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

BARUS, C., Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. VIII, 92 Seiten mit 30 Figuren und 2 Tafeln. 1892. M. 3.—

Die vorliegende Arbeit zeichnet sich durch grosse Gründlichkeit aus. Dieselbe dokumentirt sich auch schon äusserlich durch die grosse Zahl der Citate, welche der Verfasser dem ersten, die Geschichte der Pyrometrie behandelnden Kapitel beigegeben hat. Im zweiten Kapitel wird die Kalibrirung der Kalorimeter durch bekannte Siede- und Schmelzpunkte behandelt.

BEZOLD, W. von, Hermann von Helmholtz. Gedächtnisrede, gehalten in der Singakademie zu Berlin. 32 Seiten. Mit einem Porträt H.'s nach einem Ölgemälde von F. von Lenbach. 1895. M. 1.50

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektricität und des Lichtes. *I. Theil.* XII, 139 Seiten mit vielen Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1891. M. 5.—. *II. Theil.* VIII, 166 Seiten mit Figuren im Text und zwei Tabellen. 1893. M. 5.—

Nur ein Boltzmann konnte den oft unentwirrbar complicirten Plan des Maxwell'schen Lehrgebäudes bis in alle Details so verarbeiten, um ihn mit dieser Klarheit blosszulegen. Aus den einfachsten Annahmen — den Gesetzen der zyklischen Bewegungen und der Lagrange'schen Gleichung — entwickelt sich die weittragendste Schlüsse mit einer Klarheit und Eleganz, die neben der vollendeten wissenschaftlichen Befriedigung auch einen hervorragenden ästhetischen Genuss bietet.

BOYS, C. V., Seifenblasen. Vorlesungen über Kapillarität. Autorisirte deutsche Übersetzung von Dr. G. Meyer. VIII, 92 Seiten mit 56 Figuren und 1 grossen Tafel. 1893. M. 3.—

Das Buch enthält unter Vermeidung mathematischer Entwickelungen eine auf Experimente gegründete Darstellung der Capillaritätslehre. Die Versuche sind so ausgewählt, dass ihre Ausführung nur wenig Hülfsmittel erfordert und auch dem wenig Geübten kaum ernstliche Schwierigkeiten bieten kann. Eine grosse Anzahl Figuren erleichtert das Verständnis in hohem Masse, so dass das Buch nicht nur Gelehrten zur Erholung, sondern auch Lehrern zur Belehrung warm empfohlen werden kann.

CHRISTIANSEN, C., Elemente der theoretischen Physik. Deutsch herausgegeben von Joh. Müller. Mit einem Vorwort von E. Wiedemann. VIII, 458 Seiten mit 134 Figuren. 1894. M. 10.—

Es fehlte bisher ein kurzes Lehrbuch der theoretischen Physik, in dem auf beschränktem Raume die wichtigsten Lehren dieser Gebiete soweit entwickelt werden, dass es auch Durchschnittsschülern möglich ist, Originalarbeiten, die nicht gerade allzu spezielle Probleme betreffen, zu verstehen. Wie nöthig und nützlich eine solche Einführung in die theoretische Physik ist, werden Viele empfunden haben und Christiansens Werk, nun Verfasser und von Fachgelehrten ungetheilter und deutschen Verhältnissen angepasst, wird zweifellos den jungen Physiker und Mathematiker bei seinen Studien wesentlich fördern.

DZIOBEK, Dr. O., Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. 320 Seiten. 1888. M. 9.—

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass der Verf. sich bei der Behandlung der schwierigen Stoffes und der Entwicklung der mathematischen Formeln durchweg der einfachsten Mittel bedient hat. Sein Werk ist dadurch zu einem wirklichen Lehrbuch geworden. Ein weiterer Vorzug besteht in der Angabe der Quellen, wodurch es jedem erleichtert wurden ist, den Gegenstand weiter zu verfolgen, und ganz besonders in der geschichtlichen Übersicht, welche einem jeden der Abschnitte beigefügt ist und namentlich Anfängern willkommen sein dürfte.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. VIII, 104 Seiten mit 58 Abbildungen. 1895. M. 2.—

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. 44 S. mit 3 Fig. 1893. M. 1.—

Das Schriftchen giebt eine soweit klare und gemeinverständliche Erklärung des Princips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physikanten, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis die schönsten Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn**
in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Jahresbericht
über die
Fortschritte der Chemie
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von
J. Liebig und H. Kopp
unter Mitwirkung von mehreren Gelehrten herausgegeben von
F. Fittica.

Für 1889. **Siebentes Heft.** (Schluss des Jahrgangs.) gr. 8. geh.
Preis 10 Mark.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn**
in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Jahresbericht
über die
Fortschritte der Chemie
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von
J. Liebig und H. Kopp
unter Mitwirkung von namhaften Gelehrten herausgegeben von
F. Fittica.

Für 1890. **Viertes Heft.** gr. 8. geh.
Preis 12 Mark.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn**
in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Tiemann-Gärtner's Handbuch
der
Untersuchung und Beurtheilung
der
Wässer.

Zum Gebrauch für Apotheker, **Aerzte, Chemiker, Fabrikanten, Medicinalbeamte und Techniker.**

Bearbeitet von
Dr. G. Walter,
Chemiker in Freiburg im Breisgau,
und
Dr. A. Gärtner,
o. ö. Professor der Hygiene in Jena.

Vierte vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 40 Holzstichen und 10 chromolithographischen Tafeln. gr. 8.
Preis geh. 24 Mark, geb. 26 Mark.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn**
in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:
Die
Lehre von der Elektricität
von **Gustav Wiedemann.**

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage in fünf Bänden.

Zugleich als **vierte** Auflage der Lehre vom Galvanismus u. Elektromagnetismus.

Dritter Band.
Mit 320 Holzstichen. gr. 8.
Preis geh. 28 Mark, geb. 30 Mark.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn**
in **Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede **Buchhandlung.**)
Soeben erschien:

Die Oberflächen- oder Schiller-Farben.

Von **Dr. B. Walter,**
Wissensch. Hülfsarbeiter am physikalischen Staatslaboratorium in Hamburg.
Mit 8 Abbildungen und 1 Tafel. gr. 8. geh.
Preis 3 Mark 60 Pf.

Vierspuliges astatisches

Spiegelgalvanometer,

Zweispuliges

Spiegelgalvanometer für technische Zwecke,

construirt von

Dr. H. du Bois und **Dr. H. Rubens.**

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze, Compensationsapparate mit Clarke's Normalelement, Rheostaten, Vorschaltwiderstände, Funkeninductoren, physikalische Apparate, Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate

nach **Elster u. Geitel** liefert

Louis Müller-Unkel, Braunschweig

(Inhaber: L. Müller-Unkel u. R. Müller-Uri.)

Glastechnische Werkstätten für Präcisionsarbeiten und Lager chem. u. physik. Apparate und Utensilien bester Art.

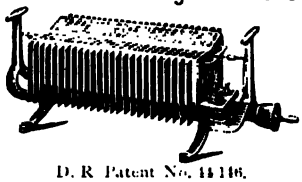
Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vortheilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electromotorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffect.



D. R. Patent No. 11116.

Keine Dämpfe kein Geruch.

Keine Polarisation, daher keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch,

Berlin O., Andreasstr. 72/73.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrösserungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von

A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Preiscourante auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut
von **A. Krüss in Hamburg.**

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt (Wttbg.)

Berlin, Wien, Paris, London.

74 höchste Auszeichnungen.

Patente in allen Ländern.

„Universal"-

Knet- und Misch-Maschinen,
Walzwerke, Pressen,
Pillenmaschinen, Siebwerke,
Trockeneinrichtungen
für die
gesammte Chemische Industrie,
besonders für

Farben,	Isolirmasse,
Kitte,	Kunststein,
Fette, Seifen,	Salben,
Düngmittel,	Linoleum,
Gummi,	Schiesspulver,
electr. Kohle,	Zündmassen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

von Lommel, Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Auflage. Mit 430 Figuren. 1895. *M* 6.40, geb. *M* 7.20

Christiansen, Elemente der theoretischen Physik. Deutsch von Joh. Müller. Mit einem Vorworte von E. Wiedemann. Mit 143 Figuren. *M* 10.—

Beides sind vorzügliche Lehrbücher, die dem Anfänger wie dem Fortgeschritteneren vortreffliche Dienste leisten. Allseitig von der Kritik sehr anerkannt und empfohlen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Sammlung von Porträts berühmter Physiker.

gr. Folio-Format (29 : 43 cm) chines. Papier.
Preis für das Exemplar M. 1.50.

Bisher erschienen:

H. v. Helmholtz, Heliogravüre. **G. S. Ohm**, Heliogravüre.
H. Hertz, Heliogravüre. **G. R. Kirchhoff**, Stahlstich.
G. Wiedemann, Heliogravüre.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Buchka, Prof. Dr. K. von. Physikal.-chemische Tabellen

der anorganischen Chemie. gr. 8. 1895. geh. M. 10.—

S. Levy's Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate.

Dritte neu bearbeitete u. erweiterte Auflage.

Herausgegeben von Privatdoc. **Dr. A. Bistrzycki.** Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M 4.— , in Leinwandband geb. M. 5.—

Wissenschaftliche und technische Instrumente

für

elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben deutsch, englisch, französisch mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Construction, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** construirte Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke,

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter, Coulombmeter

für [illegible] und Wechselstrom.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

Namenregister und Sachregister

zu den

Annalen der Physik und Chemie.

Namenregister zu Band 1—150, Ergänzungsband I—VI nebst Jubelband der Poggendorff'schen Reihe 1874—1873. Bearbeitet von **W. Barentin.** 1875. *M* 6.—.

Namenregister zu Band 151—160, Ergänzungsband VII u. VIII der Poggendorff'schen Reihe und zu Band 1—50 (1877—1893) der Reihe von Wiedemann. Zusammengestellt von **P. Spindler.** 1894. *M* 4.—.

Beide Namenregister enthalten, alphabetisch geordnet, die Namen der Autoren, die in den genannten Bänden Beiträge veröffentlicht haben, mit Angabe der vollständigen Titel ihrer Abhandlungen.

Sachregister zu Band 1—160, Ergänzungsband I—VIII und Jubelband der Poggendorff'schen Folge (1824—1877). Bearbeitet von **Fr. Strobel.** 1888. *M* 18.—.

Dasselbe enthält, alphabetisch nach den Materien geordnet, die in den oben genannten Bänden.

In Vorbereitung befindet sich die Fortsetzung des Obigen

Sachregister zu Band 1—50 der Wiedemann'schen Reihe [illegible]. Bearbeitet von **Prof. Dr. G. Meyer.**

[illegible] 1894 der **Beiblätter** [illegible] Zusammengestellt [illegible]

[illegible] Namen, sowie der Autoren, über [illegible] worden ist, nebst [illegible]

[illegible] Barth in Leipzig [illegible] W.

Geschlossen am 10. November 1895.

1895. № 11.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 56. HEFT 3.

DER GANZEN FOLGE 292. BANDES 3. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

Inhalt.

Seite

1. Ch. E. St. John. Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen, und über den Auer'schen Brenner 433
2. W. Wien u. O. Lummer. Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper 451
3. P. Volkmann. Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 und 40° C. 457
4. M. Cantor. Ueber die Condensation von Dämpfen 492
5. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über elastische Körper 509
6. R. Lang. Ueber eine Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante der Gase und ihrer chemischen Werthigkeit . . . 534
7. F. Linde. Messung der Dielectricitätsconstanten verflüssigter Gase und die Mossotti-Clausius'sche Formel 546
8. H. Haga. Ueber den Einfluss electrischer Wellen auf den galvanischen Widerstand metallischer Leiter 571
9. I. Klemenčič. Ueber die circulare Magnetisirung von Eisendrähten 574
10. P. Culmann. Ueber die durch die schwächsten Felder erzeugte Magnetisirung des Eisens 602

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

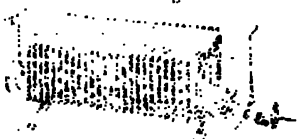
Vierspuliges astatisches
Spiegelgalvanometer,
Zweispuliges
Spiegelgalvanometer für technische Zwecke,
construirt von
Dr. H. du Bois und **Dr. H. Rubens.**

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze, Compensationsapparate mit Clarke's Normalelement, Rheostaten, Vorschaltwiderstände, Funkeninductoren, physikalische Apparate, Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,
Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate
nach **Elster** u. **Geitel** liefert
Louis Müller-Unkel, Braunschweig
(Inhaber: L. Müller-Unkel u. R. Müller-Uri.)
Glastechnische Werkstätten für Präcisionsarbeiten und Lager chem. u. phys. Apparate und Utensilien bester Art.

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.
Vortheilhafter Ersatz für galvanische Elemente.



Constante electro-motorische Kraft.
Geringer Gasverbrauch
Hoher Nutzeffect
Keine Dämpfe keine Gerüche.
keine Polarisation, daher [illegible]
Betriebsstörungen ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: **Gustav Pintsch,**
Berlin O. [illegible]

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrösserungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von

A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Preiscourants auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut
von **A. Krüss in Hamburg.**

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt (Wttbg.)
Berlin, Wien, Paris, London.

74 höchste Auszeichnungen.

Patente in allen Ländern.

„Universal"-

Knet- und Misch-Maschinen,
Walzwerke, Pressen,
Pillenmaschinen, Siebwerke,
Trockeneinrichtungen
für die
gesammte Chemische Industrie,
besonders für

Farben,	Isolirmasse,
Kitte,	Kunststein,
Fette, Seifen,	Salben,
Düngmittel,	Linoleum,
Gummi,	Schiesspulver,
elecir. Kohle,	Zündmassen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

von Lommel, Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Auflage. Mit 430 Figuren. 1895. ℳ 6.40, geb. ℳ 7.20

Christiansen, Elemente der theoretischen Physik. Deutsch von Joh. Müller. Mit einem Vorworte von E. Wiedemann. Mit 143 Figuren. ℳ 10.—

Beides sind vorzügliche Lehrbücher, die dem Anfänger wie dem Fortgeschritteneren vortreffliche Dienste leisten. Allseitig von der Kritik sehr anerkannt und empfohlen.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

LEHRBUCH

der

magnetischen und elektrischen

Maasseinheiten, Messmethoden und Messapparate.

Von **Prof. Dr. L. GRUNMACH.**

Mit 342 Figuren im Text. gr. 8. geh. Preis 16 Mark.

Bogenlampen

für alle Lichtstärken mit Zahnstange als auch

Flachdeckbogenlampen

für Gleich- und Wechselstrom, bester Construction und Ausführung zu billigen Preisen bei

Rössler & Baumbach

Frankfurt a. M. General-Vertreter der Herren Gebr. **Naglo** in **Berlin.**

Patent-Ausarbeitungen

aller Art, Verwerthung und Fabrikation übernimmt die Fabrik

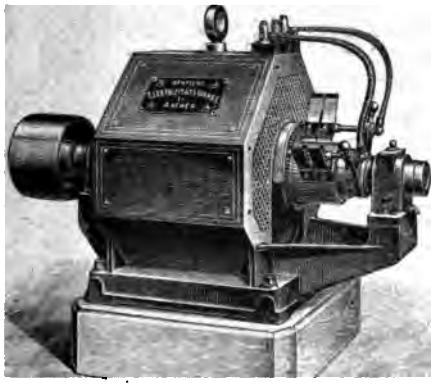
Carl Winterstein,

Frankfurt a. M.,
Brönnerstrasse 11.
Telephon 178.

Technikum Mittweida

— Sachsen. —

Maschinen-Ingenieur-Schule
Werkmeister-Schule
Elektrotechnisches Praktikum.



Deutsche Elektrizitäts-Werke

zu

Aachen

Garbe, Lahmeyer & Co.

Ehren-Diplom und goldene Medaille der Weltausstellung Antwerpen 1894.

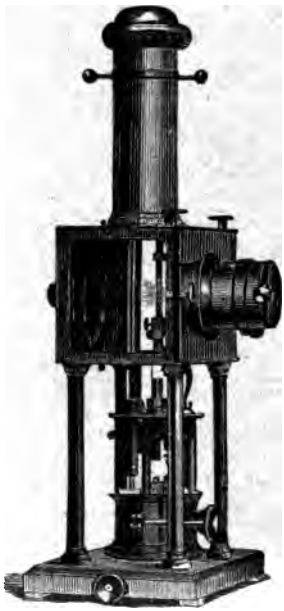
Grösste Spezialfabrik für Elektromotoren und Dynamomaschinen.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrösserungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

[illegible] Hamburg.

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt (Wttbg.)

Berlin, Wien, Paris, London.

74 höchste Auszeichnungen.

Patente in allen Ländern.

„Universal"-

Knet- und Misch-Maschinen.

Walzwerke, Pressen,

Pillenmaschinen, Siebwerke,

Trockeneinrichtungen

für die

gesammte Chemische Industrie,

besonders für

Farben,	Isolirmasse,
Kitte,	Kunststein,
Seife, Seifen,	Salben,
Reinigmittel,	Linoleum,
Gummi,	Schiesspulver,
Holz, Kohle,	Zündmassen.

[illegible] A. [illegible] Barth in Leipzig.

[illegible] Experimentalphysik. 2. Auflage. Mit [illegible] ℳ 6.40, geb. ℳ 7.20

[illegible] Physik. Deutsch von [illegible] E. Wiedemann. ℳ 10.—

[illegible] Anfänger wie dem [illegible] Abseits von der Kritik

Geschlossen am 1. October 1895.

1895. **№ 10.**

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 56. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE 292. BANDES 2. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Inhalt.

Seite

1. F. Kohlrausch. Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke 177
2. F. Kohlrausch. Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen 185
3. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen 201
4. P. Lenard. Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen . . 255
5. H. Paalzow u. F. Narsen. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase 276
6. O. Lehmann. Ueber Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen 304
7. H. Luggin. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen 347
8. P. Czermak. Die Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie 353
9. L. Holborn u. W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen. Zweite Abhandlung 360
10. A. Oberbeck. Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen 397
11. A. Pflüger. Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe 412

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

BARUS, C., Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. VIII, 92 Seiten mit 30 Figuren und 2 Tafeln. 1892. M. 3.--

Die vorliegende Arbeit zeichnet sich durch grosse Gründlichkeit aus. Dieselbe dokumentiert sich auch schon äusserlich durch die grosse Zahl der Citate, welche der Verfasser dem ersten, die Geschichte der Pyrometrie behandelnden Kapitel beigegeben hat. Im zweiten Kapitel wird die Kalibrierung der Kalorimeter durch bekannte Siede- und Schmelzpunkte behandelt.

BEZOLD, W. von, Hermann von Helmholtz. Gedächtnissrede, gehalten in der Singakademie zu Berlin. 32 Seiten. Mit einem Porträt H.'s nach einem Ölgemälde von F. von Lenbach. 1895. M. 1.50

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektricität und des Lichtes. *I. Theil.* XII. 139 Seiten mit vielen Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1891. M. 5.--. *II. Theil.* VIII, 166 Seiten mit Figuren im Text und zwei Tabellen. 1893. M. 5.—

Nur ein Boltzmann konnte den oft unentwirrbar complicirten Plan des Maxwell'schen Lehrgebäudes bis in alle Details so verstehen, um ihn mit dieser Klarheit bloszulegen. Aus den einfachsten Annahmen — den Gesetzen der cyklischen Bewegungen und der Lagrange'schen Gleichung — entwickeln sich die weittragendsten Schlüsse mit einer Klarheit und Eleganz, die neben der vollendeten wissenschaftlichen Befriedigung auch einen hervorragenden ästhetischen Genuss bietet.

BOYS, C. V., Seifenblasen. Vorlesungen über Kapillarität. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. G. Meyer. VIII, 92 Seiten mit 56 Figuren und 1 grossen Tafel. 1893. M. 3.-

Das Buch enthält unter Vermeidung mathematischer Entwickelungen eine auf Experimente gegründete Darstellung der Capillaritätslehre. Die Versuche sind so ausgewählt, dass ihre Ausführung nur wenig Hilfsmittel erfordert und auch dem weniger Geübten keine ernstlichen Schwierigkeiten bieten kann. Eine grosse Anzahl Figuren erleichtert das Verständnis in hohem Masse, so dass das Buch nicht nur Gelehrten zur Erholung, sondern auch Lehrern zur Belehrung warm empfohlen werden kann.

CHRISTIANSEN, C., Elemente der theoretischen Physik. Deutsch herausgegeben von Joh. Müller. Mit einem Vorwort von E. Wiedemann. VIII, 458 Seiten mit 131 Figuren. 1891. M. 10.—

Es fehlte bisher ein kurzes Lehrbuch der theoretischen Physik, in dem auf beschränktem Raume die wichtigsten Teile dieses Gebietes soweit entwickelt werden, dass es nach Durcharbeiten desselben möglich ist, Originalarbeiten, die nicht gerade allzu specielle Probleme betreffen, zu verstehen. Wie notwendig und natürlich eine solche Einführung in die theoretische Physik ist, wird jeder Leser des vorliegenden Christiansen'schen Werkes, dem Verfasser und von Lehrern hochgeschätzt und klassischen Verhältnissen angepasst, sowie zweifelsohne den jungen Physikern auf Universitäten bei ihren Studien wesentliche Dienste.

DZIOBEK, Dr. O., Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. 320 Seiten. 1888. M. 9.-

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass der Verf. sich bei der Behandlung des schwierigen Problems der Entwickelung der mathematischen Formeln die Beweg der einfachsten Mittel auferlegt hat. So wird das Buch auch jedem wirkliches Lehrbuch geworden. Die Lektüre der Werke der Autoren selbst, welche Lesen erleichtert werden soll, wird dadurch, dass der Verfasser, auch ganz besonders in geschichtlichen Dingen, [illegible] der Vertiefung [illegible] und auch [illegible] Anfängern willkommen [illegible].

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. VIII, 104 Seiten mit 58 Abbildungen. 1895. M. 2.-

---

ELBS, KARL. Die Akkumulatoren. Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leitung und Behandlung. 118 S. mit 3 Tfn. 1893. M. 1.

Das Schriftchen [illegible] Principes der Akkumulatoren [illegible] wendet sich nicht nur an [illegible] nasial- und Mittelschulen, Ärzte [illegible] Erfahrungen mit Akkumulatoren [illegible].

Verlag von J. J. Weber in Leipzig.

Katechismus
der
Dampfkessel,
Dampfmaschinen und anderer Wärmemotore
Ein Lehr- u. Nachschlagebuch für Praktiker, Techniker u. Indus
von
Th. Schwartze.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 268 in den Text gedruckten und 13 Tafeln Abbildungen

Preis gebunden 4 Mark 50 Pf.

INHALT:

Wärme und Wasserdampf. Die Hauptlehren der mechanischen Wärmetheorie. — Von der Natur des Wasserdampfes. **Von den Dampfkesseln.** Verbrennungsprozess und Brennmaterialien. — Dampfkesselfeuerung. — Beurteilung der Dampfkesselfeuerungen und Wahl des Dampfkessels. — Die verschiedenen Dampfkesselsysteme. — Über die Haupteigenschaften eines Dampfkessels. — Herstellung der Dampfkessel. — Die Armatur oder Garnitur der Dampfkessel. — Ausgeführte Dampfkesselanlagen. — Über Lokomotiv- und Schiffskessel. — Über die Wartung der Kessel. — **Von den Dampfmaschinen.** Hauptklas Dampfmaschine. — Von den Hauptte Dampfmaschine. — Steuerungen. — Ge digkeits- und Kraftregulatoren der maschinen. — Der Kondensationsapp Dampfmaschinen-Diagramme. — Wi weise des Dampfes in der Dampfmasc Formeln und Diagramme zur Berechn Dampfmaschine. — Praktische Beispi Berechnung der Dampfmaschinen. — suchung der Dampfmaschinen. — Die laufenden Dampfmaschinen. — Heissl Gasmaschinen.

Katechismus
der
Heizung, Beleuchtung u. Ventilati
von
Th. Schwartze.

Mit 159 Abbildungen.

Preis gebunden 3 Mark.

INHALT:

Die Heizung und Ventilation. — **Die Wärmeerscheinungen.** Temperatur. — Wärmemenge. — Wärmewirkungen. **Von den Brennstoffen und ihrer Ausnutzung.** Die verschiedenen Arten von Brennstoffen. — Von dem Verbrennungsprozess. **Von den Feuerungsanlagen.** Feuerraum. — Schornstein. **Grundprinzipien der Heizung und Lüftung.** — **Die Lokalheizung.** Lokalheizung im allgemeinen und die dazu benutzten Apparate. — Kamine. — Zimmeröfen. — Leistungsfähigkeit der Öfen. — Lokalheizung mit Luft und Wasser. **Zentralheizungen.** Zentralheizung im meinen. — Luftheizung. — **Zentral** heizungen. **Heizungsvorrichtungen f. versc Zwecke.** Vorrichtung zum Kochen. — vorrichtungen für Bäder. — **Rauchverbren** apparate. **Die Beleuchtung.** Die Leuchts Die Gasbeleuchtung. — **Benutzung des** zur Ventilation und **Heizung.** — **Ber** des Gases als Küchenbrennstoff.

Druck von J. J. Weber in Leipzig.

Wissenschaftliche und technische Instrumente

für

elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,

alle Arten von

Widerstands-Messinstrumenten,

Normalien

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,

sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,

neues Instrumentarium für Schulzwecke,

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter, Coulombmeter

für Gleich- und Wechselstrom.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig.**

Gesammelte Werke

von

Heinrich Hertz

I. Band:

Schriften vermischten Inhalts. Herausgegeben von **Ph. Lenard.** 12 ℳ.

II. Band:

Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. 6 ℳ.

III. Band:

Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhange dargestellt. 12 ℳ.

Wissenschaftliche Abhandlungen

von

H. von Helmholtz.

I. Band 20 ℳ. II. Band 20 ℳ.

III. Band. Mit einer Einführung von **G. Wiedemann** und einem Verzeichnis sämtlicher Schriften Helmholtz', zusammengestellt von **A. König.** Preis 18 ℳ.

Anleitung zum Glasblasen.

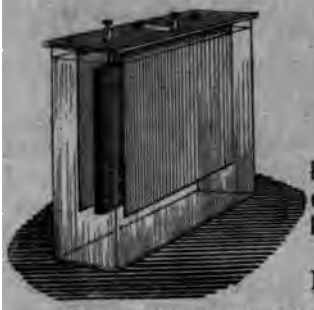
Von

Dr. H. Ebert,

Professor der Physik an der Universität Kiel.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage.

VIII, 104 Seiten mit 58 Figuren. 1895. Mark 2.—.



Cupron-Element.

Regenerirtes Kupferoxyd-Alkali-Zink-Element. Vorzüglich geeignet zu **elektrochem. Analyse.** Vollständiger **Ersatz für kleine Akkumulatoren. Brochüre** gratis. **Ia. Referenzen** von Hochschulen und Instituten.

Umbreit & Matthes, Leipzig 24, Eutritzscherstr. 11.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Soeben erschienen:

Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Band II.

Mit in den Text gedruckten Figuren.

Preis M. 30,—.

Der früher erschienene I. Band enthält:

Thermometrische Arbeiten, betr. die Herstellung und Untersuchung der Quecksilber-Normalthermometer. Unter Leitung und Mitwirkung von Professor Dr. J. Pernet, ausgeführt von Dr. W. Jaeger und Dr. E. Gumlich. — Mit 16 in den Text gedruckten Figuren. Preis M. 30,—.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Sammlung von Porträts berühmter Physiker.

gr. Folio-Format (29 : 43 cm) chines. Papier.
Preis für das Exemplar M. 1.50.

Bisher erschienen:

H. v. Helmholtz, Heliogravüre. **G. S. Ohm,** Heliogravüre.
H. Hertz, Heliogravüre. **G. R. Kirchhoff,** Stahlstich.
G. Wiedemann, Heliogravüre.

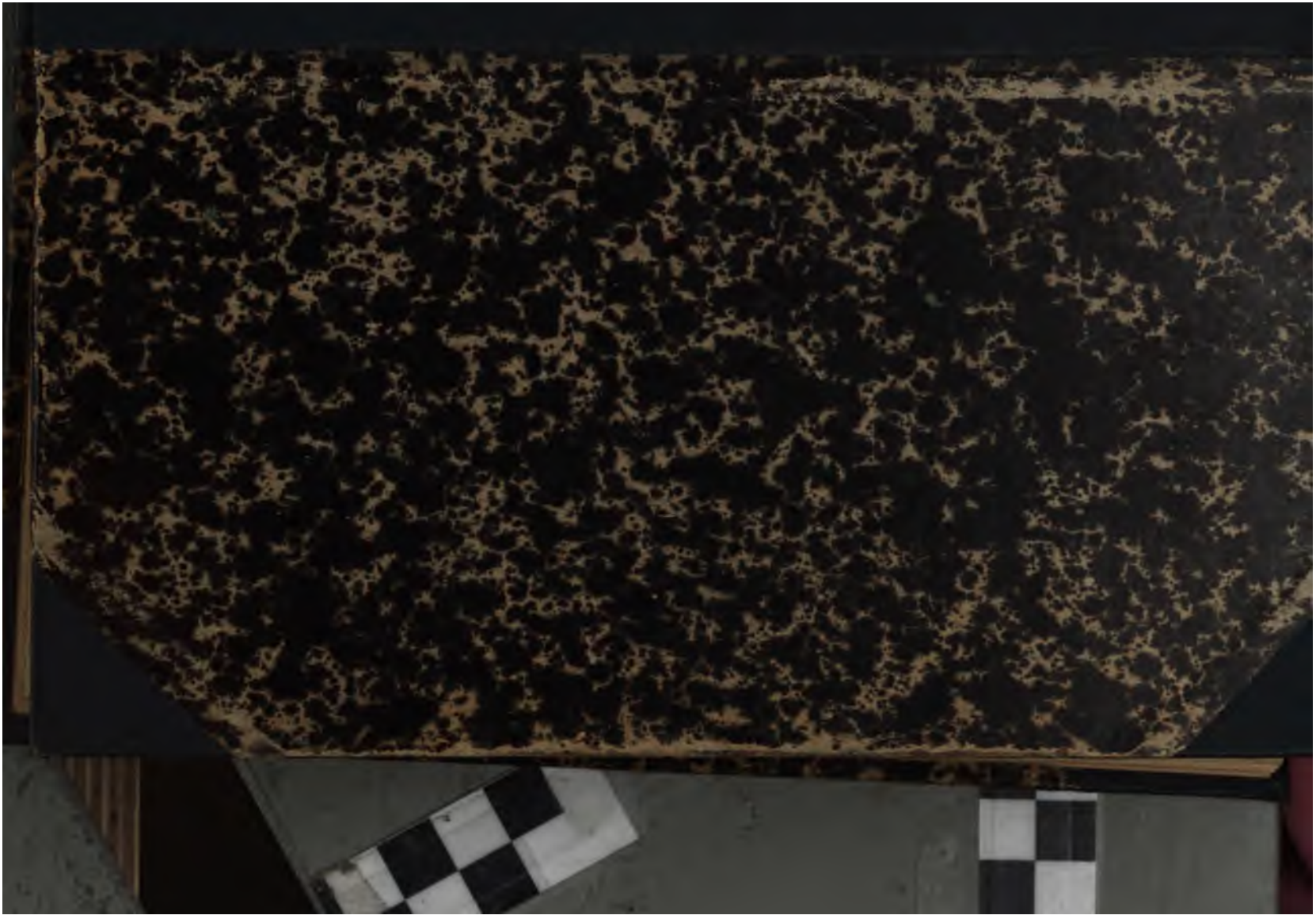
Mit dem **Programm der holländischen Gesellschaft für Experimentalphysik** und 3 Beilagen von **B. G. Teubner, J. J. Weber** und **Johann Ambrosius Barth,** sämmtlich in **Leipzig.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

To avoid fine, this book should be returned on
or before the date last stamped below

PHYSICS

PHYSICS

22945

530.
A613
V.56
1895